

L1 ANSWER 1 OF 2 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 ACCESSION NUMBER: 71:13963 CA
 TITLE: Continuous Alfin catalyst polymerization of olefins
 INVENTOR(S): Baba, Theodore B.
 PATENT ASSIGNEE(S): National Distillers and Chemical Corp.
 SOURCE: Ger., Offen., 132 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 1800935		19690514		
PRIORITY APPLN. INFO.:			US	19671004
			US	19680626

AB Alfin polymers are prep'd. by continuously mixing unsat'd. org. monomers, Alfin catalysts, mol.-wt. regulators, and solvents and then carrying out the polymn. at elevated temps., regulating mol. wt. by the addn. of mol.-wt. moderators. The reaction mixt. is then treated with CO₂, O, or an org. ester, with the CO₂ converting organometallic compds. into org. acid salts, the O converting organometallic compds. into the corresponding acetylenes and cyclopentadienes, and the org. esters converting acetylides and cyclopentadiene-organometallic compds. into metal salts, substituted acetylenes, and substituted cyclopentadienes. Liq. materials, unconverted monomers, liq. low polymers, and solvents are sepd. from the reaction mixt., water-sol. salts are extd., and the resulting dispersion is steam distd. and the solids recovered. The Alfin polymer is then washed and dried. Thus, a dispersion of 88 kg. liq. Na at 116.degree. in 231 kg. isooctane (I) was prep'd. at 35 psig. A 231-kg. portion of this dispersion was mixed with 953 kg. I, and 54.4 kg. iso-PrOH was then added over 3 hrs. with cooling to hold the temp. at .apprx.66.degree.. BuCl (86.2 kg.) was then added over 5 hrs., the mixt. was stirred 1 hr., and 43.1 kg. propylene was added to convert the BuNa to allylsodium, giving butane as a by-product. This catalyst slurry (59 kg./hr.) was added to a reactor, where butadiene (II) and isoprene (III) were added at 218 and 54.4 kg./hr., resp., together with 1.59 kg./hr. 1,4-dihydronaphthalene mol.-wt. regulator and 1934.5 kg./hr. I solvent. All addns. were made at 38.degree.. The reaction temp. was held at 66-72.degree. by cooling, and the pressure was 50 psig. The reaction mixt. was fed through a series of reactors, over a total reaction time of .apprx.3 hrs. The polymer-contg. effluent was then passed at the rate of 56.8 l./min. into a carboxylation app., where it was treated with 878 l./hr. CO₂. Residence time in this

reactor was 1 hr. The carboxylated mixt. was passed at 2227 kg./hr. into

a solvent stripper, where it was mixed with water at 88.degree. to ext. water-sol. salts, heated to 100.degree. by the addn. of steam and hydrocarbon vapors, and distd. to remove solvents and residual monomers. I, II, and III were sepd., dried, and recycled. II dimer was sepd. in a column for heavy fraction and discarded. The treatment of the polymer-contg. effluent with O or PhOAc was carried out similarly. The product was obtained in the form of a rubber crumb contg. .apprx.60 wt.

water and only small amts. of mol.-wt. regulator and solvent. The crumb was washed with 49.2 l./min. of cold water, pressed to reduce the water content to .apprx.9%, heated to .apprx.149.degree. under pressure, and placed in an expansion chamber, where steam and solvent were boiled off. The product was then ready for processing. This process is economical, since solvents and unreacted raw materials are recycled. The use of II alone and in mixts. with styrene as monomers was also claimed.

L1 ANSWER 2 OF 2 WPIX (C) 2002 THOMSON DERWENT
ACCESSION NUMBER: 1968-24330Q [00] WPIX
TITLE: Purification step in a continuous alfin polymerisation.
DERWENT CLASS: A00
PATENT ASSIGNEE(S): (NADI) NAT DISTILLERS & CHEM CORP
COUNTRY COUNT: 7
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
BE 721854	A		(196800)*		
DE 1800935	A		(196801)		<--
NL 6814276	A		(196801)		
CA 833658	A		(197006)		
FR 1589522	A		(197031)		
JP 46034986	B		(197140)		
US 3640980	A		(197211)		
CA 912907	A		(197245)		

PRIORITY APPLN. INFO: US 1967-672895 19671004

AN 1968-24330Q [00] WPIX

AB BE 721854 A UPAB: 19930831

A continuous alfin polymerisation process includes a step whereby after the finish of polymerisation the reaction mixture is treated with one of carbon dioxide, oxygen or an organic ester to react with the acetylides and metal derivatives of cyclopentadiene which are present in the reaction mixture.

The recycling of solvent containing increasing amounts of cyclopentadiene and acetylene would have poisoned the catalyst.

The ester is the ester of an alkyl alcohol and an aliphatic acid which contains 1-20C. The ester is of an alkyl or aromatic alcohol and an aliphatic or aromatic acid containing 6-20C.

51

Int. Cl.:

C 08 d, 1/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b3, 1/12

10

11

21

22

33

Offenlegungsschrift 1800 935

Aktenzeichen: P 18 00 935.3

Anmeldetag: 3. Oktober 1968

Offenlegungstag: 14. Mai 1969

Ausstellungspriorität: —

34

Unionspriorität

35

Datum:

4. Oktober 1967

26. Juni 1968

26. Juni 1968

36

Land:

V. St. v. Amerika

37

Aktenzeichen:

672895

740158

740205

64

Bezeichnung:

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alfin-Polymerisaten durch Polymerisation von Alfin-Monomeren in organischen Lösungsmitteln und zur Rückgewinnung und Rückleitung des Lösungsmittels

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

National Distillers and Chemical Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Abitz, Dr.-Ing. Walter; Morf, Dr. Dieter; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Baba, Theodore Bernard, Hillsdale, N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1800 935

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER MORF
Patentanwälte

8 München 27, Planzenauerstraße 28
Telefon 483225 und 484415
Telegramme: Chemindus München

1800935

3. Oktober 1968

P-73

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION
99 Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A.

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alfin-Polymerisaten durch Polymerisation von Alfin-Monomeren in organischen Lösungsmitteln und zur Rückgewinnung und Rückleitung des Lösungsmittels

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alfin-Polymerisaten und insbesondere ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alfin-Polymerisaten aus dem Monomeren in Gegenwart eines Lösungsmittels, wobei die Alfin-Polymerisatreaktionsmischung

- 1 -

909820/1227

BAD ORIGINAL

gemäß drei verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung mit Kohlendioxyd oder Sauerstoff oder einem organischen Ester behandelt und Lösungsmittel und gegebenenfalls unumgesetztes Monomeres zurückgewonnen und zurückgeleitet wird.

Es soll betont werden, daß die vorliegende Erfindung drei getrennte Ausführungsformen umfaßt, die die Verwendung von Kohlendioxyd, die Verwendung von Sauerstoff bzw. die Verwendung eines organischen Esters einschließen.

Bei der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit Kohlendioxyd wird die Alfin-Polymerisatreaktionsmischung mit Kohlendioxyd behandelt, um organometallische Verbindungen, wie Acetyliden und Alkalimetallcyclopentadienverbindungen, in die Säuresalze umzuwandeln.

In der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit Sauerstoff wird die Alfin-Polymerisatreaktionsmischung mit Sauerstoff behandelt, um die Umwandlung von organometallischen Acetyliden und Cyclopentadienverbindungen in die entsprechenden Acetylene und in Cyclopentadien zu verhindern.

In der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit or-

organischen Ester wird die Alfin-Polymerisationsreaktionsmischung mit einem organischen Ester behandelt, um Natriumacetylide in substituierte Acetylene und Natriumcyclopentadiene in substituierte Cyclopentadiene umzuwandeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in fast allen Punkten bei allen drei Ausführungsformen (für Kohlendioxyd, Sauerstoff und organischen Ester) identisch und wo ein geringer Unterschied durch die jeweilige einzelne Ausführungsform erforderlich wird, ist dies nachfolgend im einzelnen genau beschrieben.

Ein Organoalkalimetallkatalysator für die Polymerisation von Olefinen und insbesondere von Dienen mit der Bezeichnung "Alfin-Katalysator" ist bereits 1947 beschrieben worden. Dabei leitet sich der Name "Alfin" von der Verwendung eines Alkohols und eines Olefins bei seiner Herstellung ab. Der Alkohol, ein Methyl-n-alkylcarbinol, gewöhnlich Isopropanol, in Form des Natriumsalzes, das Olefin, ebenfalls in Form des Natriumsalzes, und ein Alkalimetallhalogenid bilden einen Komplex, der den Katalysator darstellt.

Von diesen Katalysatoren wird angegeben, daß sie die Polymerisation von Butadien, Isopren und anderen Dienen,

allein oder zusammen mit anderen mischpolymerisierbaren organischen Verbindungen, in den meisten Fällen olefinischer Natur, bewirken. Der Katalysator ist im Verlauf von Untersuchungen über die Addition von Organonatriumverbindungen an Diene gefunden worden. Unter Verwendung eines chargenweisen Verfahrens sind bereits Polymerisate von 1,4-Dicyano-2-buten hergestellt worden, indem das Monomere in Gegenwart eines Alfin-Katalysators Polymerisationsbedingungen unterworfen worden ist. Die Polymerisate werden als nützlich als Zwischenprodukte für die Herstellung von Polyaminen für schrumpffeste Wollecarbonsäuren und dergleichen bezeichnet.

Die Polymerisation von Äthylen unter Verwendung eines Alfin-Katalysators in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel ist ebenfalls bereits beschrieben worden. Von dem erzeugten Polyäthylen wird gesagt, daß es sich durch seine Klarheit, Härte und Stabilität auszeichnet und ein Molekulargewicht über 20 000 besitzt.

Es ist bereits bekannt, daß stark verbesserte Ergebnisse bei Polymerisationen vom Alfin-Typ erhalten werden können, wenn als Lösungsmittel bestimmte Äther, Acetale und Amine verwendet werden. Es ist die Ansicht geäußert worden, daß die Polymerisation nach einem völlig anderen Reaktionsme-

P-75

chanismus abläuft als bisher mit Alfin-Katalysatoren. Gemäß dem Stand der Technik wird Propenylbenzol polymerisiert, wobei ein Polymerisat mit einem Molekulargewicht von etwa 4500 erhalten wird. Polybutadien ist ebenfalls erhalten worden, es wird jedoch das Molekulargewicht nicht angegeben.

Die aus Dienen, allein oder mischpolymerisiert mit Olefinen, unter Verwendung von Alfin-Katalysatoren erhaltenen elastomeren Polymerisate werden als Alfin-Polymerisate oder Alfin-Kautschuke bezeichnet. Aufgrund der Schnelligkeit und der Leichtigkeit der Umsetzung haben diese in den 40er und den frühen 50er Jahren beträchtliches Interesse hervorgerufen. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit führt jedoch zu Problemen. So haben die Alfin-Kautschuke den Nachteil, ein extrem hohes Molekulargewicht zu besitzen, im allgemeinen über 3 000 000 und häufig über 10 000 000. Als Folge davon sind diese Polymerisate zwar im allgemeinen gelfrei und haben hohe Zugfestigkeit, überlegene Abriebbeständigkeit und Reißfestigkeit, sind jedoch auch sehr zäh und zeigen geringe Zerkleinerung und demzufolge schlechte Verbindung auf dem Mahlwerk. Sie sind deshalb, wenn überhaupt, unter Verwendung herkömmlicher Ausrüstung schwierig zu verarbeiten. Demzufolge war Interesse und Forschung in Hinblick auf die Alfin-Kautschuke bis vor

kurzen minimal und diese haben in ihrer ursprünglichen Form eine sehr geringe kommerzielle Anwendung gefunden.

Es sind bereits Polymerisationen vom Alfin-Typ beschrieben, die unter Verwendung eines Lithiumalkylats und einer Alkenyllithiumverbindung erhalten worden sind. Die Polymerisate sind weich und werden auf einem Kautschukmahlwerk leicht in glatte Folien verformt, im Gegensatz zu Alfin-Polymerisaten, die beträchtliche Zerkleinerung auf dem Mahlwerk und/oder den Zusatz von Ölen erfordern, damit auf dem Mahlwerk gemäß Diam eine glatte Folie erzeugt wird.

Gemäß dem Stand der Technik sind bisher immer chargenweise Arbeitsweisen zur Herstellung der Polymerisate verwendet worden. Chargenweise Verfahren sind jedoch unzulänglich und einem kommerziellen Verfahren schwierig anzupassen. In einer Veröffentlichung wird die Ansicht geäußert, daß das verwendete System leicht für kontinuierliche Polymerisation angepaßt werden kann, da sich das Polymerisat am Boden des Reaktionsbehälters absetzt und davon abgezogen werden kann, tatsächlich ist jedoch kein kontinuierliches System beschrieben.

Auch die Herstellung von Elastomeren durch Einwirkung

P-75

7

eines Alfin-Katalysators auf Propylen- und Butadienmischungen ist bereits beschrieben. Es wird chargenweise gearbeitet und es findet sich kein Hinweis auf ein kontinuierliches Verfahren.

Die Schwierigkeiten beim Versuch der Herstellung von Alfin-Polymerisaten nach einem kontinuierlichen Verfahren sind teilweise im Stand der Technik beschrieben. Dabei ist darauf hingewiesen, daß Alkalimetallpolymerisationen von Elastomeren im allgemeinen auf chargenweise oder abwechselnd halbkontinuierliche und chargenweise Systeme beschränkt sind, aufgrund der langen Zeitspannen, die erforderlich sind, um die Polymerisation zu initiieren und bis zur gewünschten Umsetzung fortzuführen. Aus dem Stand der Technik geht hervor, daß bereits vorgeschlagen worden ist, derartige Polymerisationen in kontinuierlichen Röhren durchzuführen, wobei die Materialien durch innen angeordnete Schneckeneinrichtungen gerührt und längs der Röhren vorwärts bewegt werden, derartige Reaktionsbehälter haben sich jedoch nicht als befriedigend erwiesen, aufgrund der Neigung des klebrigen Polymerisats, sich an den Wänden des Reaktionsbehälters und auf der Schnecke anzusammeln, wodurch ungleichmäßige Stauung und demzufolge Ungleichmäßigkeit des Polymerisats und schließlich vollständige Verstopfung der Apparatur hervorgerufen wird, was Stilllegung

zur Reinigung erfordert.

Aus vorstehender Veröffentlichung ist weiterhin ein System bekannt, worin das nicht-wässrige flüssige Verdünnungsmittel für die Reaktionsmischung als in Längsrichtung fließender, langgestreckter zylindrischer Strom ausgebildet wird, in dem ein Polymerisationskatalysator und dann das Monomere eingeführt wird. Die Polymerisation wird dann in einem ausgeweiteten Bezirk des Stromes durchgeführt, der frei von Bewegung und bei im wesentlichen nicht turbulentem laminaren Fluß gehalten wird; dann werden die inneren Teile des Polymerisatkörpers fortschreitend nach aussen auf die Peripherie des Stromes zu abgelenkt, wenn der Strom in Längsrichtung fließt, und der sich in Längsrichtung bewegende dünne ringförmige Polymerisatkörper und Verdünnungsmittel werden fortschreitend von der äußeren Peripherie des zylindrischen Stromes unter Verwendung eines Spezialventils ausgetragen. Danach wird das Lösungsmittel entfernt.

Es ist natürlich nicht notwendig, daß eine kontinuierliche Polymerisation unter Verwendung eines Einwegsystems durchgeführt wird, wie es in der obigen Veröffentlichung beschrieben wird, wenn dies auch ohne die Schwierigkeiten bei der Durchführung unter Verwendung von Alfin-Po-

F-75

lymerisaten bestimmt eine bevorzugte Arbeitsweise wäre. Die obige Veröffentlichung berührt kaum die Probleme, die bei der Übertragung der Polymerisation von Alfin-Kantschuken in kontinuierlichem Betrieb auftreten. Es ist notwendig, daß nicht nur der Fluß des Polymerisats durch das System, sondern auch sein Molekulargewicht geregelt wird. Zu diesem Zweck umfaßt das bekannte Verfahren die Zugabe eines Schnellunterbrechungsmittels, um die Polymerisation bei der gewünschten Stufe anzuhalten. Gemäß einem anderen bekannten Verfahren wird für den gleichen Zweck ein Katalysator-desaktivator zugesetzt. Dies stellt jedoch eine schwerwiegende Komplizierung dar, da das Lösungsmittelsystem von dem Katalysator-desaktivator befreit werden muß, oder sonst nicht wiederverwendet werden kann. Das gewonnene Polymerisat muß von Monomerem, niedrigem Polymerisat, wie Dimerem, Lösungsmittel und auch Katalysatorrückständen befreit werden. Der Katalysator (der ein Feststoff ist) muß während der Reaktion in einer gleichmäßigen Suspension in der Reaktionsmischung gehalten werden, wenn die Polymerisation gleichmäßig und kontrollierbar sein soll. Gleichzeitig muß die Ausbeute optimal eingestellt werden, was nicht leicht zu erreichen ist, wenn die anderen Variablen, wie die Lösungsmittelrückgewinnung, optimal eingestellt sind.

P-75

10

Ein weiteres Problem bei der Lösungsmittelrückgewinnung sind die ungesättigten Verunreinigungen, die in kleinen Mengen bei vielen Monomeren anwesend sind, insbesondere Acetylen und Cyclopentadien. Diese können einen Alfin-Katalysator vergiften und neigen dazu, sich in dem Lösungsmittel anzusammeln, wenn sie nicht entfernt werden. Aufgrund der kleinen Mengen ist jedoch die Entfernung durch Fraktionierung oder ähnliche Methoden sehr schwierig.

Dementsufolge ist nicht überraschend, daß wenn nach einigen bekannten Verfahren Alfin-Kautschuke mit relativ niedrigen und mittleren Molekulargewichten im Bereich von etwa 50 000 bis etwa 1 250 000 geschaffen werden, bei allen beschriebenen Herstellungsweisen chargenweise gearbeitet wird. Bei einem Verfahren ist auf ein kontinuierliches Verfahren hingewiesen und es ist natürlich möglich, das Verfahren als kontinuierliches Verfahren zu betrachten, tatsächlich sind bei den bekannten Veröffentlichungen jedoch keinerlei Einzelheiten angegeben, wie ein kontinuierliches Verfahren in der Praxis durchgeführt werden könnte, bei dem Monomeres und Lösungsmittel zurückgewonnen und zurückgeleitet werden.

Die durch Einarbeitung eines Molekulargewichtsmoderators, einer dihydroparomatischen Verbindung, mit dem Alfin-Kata-

Erfindungsgemäß wird während der Polymerisation ermöglichte Beschränkung beim Molekulargewicht hat erstmalig die Herstellung von Alfin-Kautschuken ermöglicht, die leicht verarbeitet werden können, wodurch die bereits vorgeschlagenen alternativen Arbeitsweisen vermieden werden. Es ist versucht worden, die Verarbeitungviskosität der Alfin-Polymerisate durch Einarbeitung von flüssigen Weichmachern, insbesondere Petroleumkohlenwasserstofföl, zu verringern. Demzufolge haben manche chargenweise Verfahren das kommerzielle Interesse an den Alfin-Kautschuken wieder aufleben lassen und eine kommerzielle Entwicklung erfordert natürlich ein Verfahren, das die Herstellung solcher Kautschuke in kontinuierlichem Betrieb ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alfin-Polymerisaten geschaffen, gemäß dem man Monomeres, Alfin-Katalysator, Molekulargewichtsmoderator und Lösungsmittel kontinuierlich mischt und die Polymerisation des Monomeren bei einer Temperatur kontinuierlich bewirkt, bei der die Reaktion durch einen Alfin-Katalysator in Gegenwart des Molekulargewichtsmoderators fortschreitet. Eine erste Ausführungsform, die als "CO₂"-Ausführungsform bezeichnet werden kann, umfaßt in dieser Stufe die Behandlung der Reaktionsmischung mit Kohlendioxyd, um Organometallverbindungen, wie Acetylide und Alkylme-

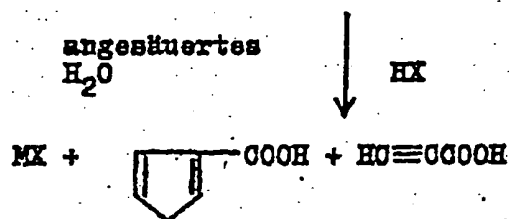
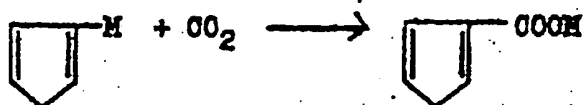
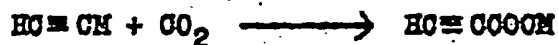
talocyclopentadienverbindungen, in die Säuresalze umzuwandeln, die kontinuierliche Abtrennung von unumgesetztem Monomeren, flüchtigem niedrigem Polymerisat und Lösungsmittel von der Alfin-Polymerisatreaktionsmischung, Auflösung und Extraktion solcher Säuresalze in Wasser und die Wasserdampfdestillation von flüchtigen Stoffen aus der sich ergebenden Dispersion sowie die nachfolgende Rückgewinnung von Lösungsmittel und gegebenenfalls Monomeren und deren Rückleitung zur Wiederverwendung und Waschen und Trocknen des Alfin-Polymerisats.

Die Kohlendioxydbehandlung ermöglicht durch Umwandlung von Acetylen und Cyclopentadienmetallverbindungen in Säuresalze deren Abtrennung von dem Lösungsmittel und verhindert, daß Acetylen und Cyclopentadien, die sonst regeneriert würden, wenn ihre Organometallderivate mit Wasser in Berührung gebracht werden, mit dem Lösungsmittel abdestilliert werden. Wenn dies der Fall ist, können sie mit dem Lösungsmittel zurückgeleitet werden und mit Alfin-Katalysator reagieren und diesen zerstören, wobei sie in ihre Alkalimetallderivate umgewandelt werden. Ausserdem wird mit jedem Umlauf und jedem frischen Monomerenanteil ihr Gehalt erhöht, bis ein beträchtlicher Verlust an Katalysator eintreten kann. Dies wird durch die Kohlendioxydbehandlung verhindert.

P-75

13

Es handelt sich hierbei um folgende Reaktionen:



M bedeutet ein Alkalimetall und X ist ein Säureanion, wie ein Halogenid.

Eine zweite Ausführungsform, die als "Sauerstoff"-Ausführungsform bezeichnet werden kann, umfaßt bei dieser Stufe die Behandlung der Reaktionsmischung mit Sauerstoff, um die Umwandlung von Alkalimetallacetylen und Cyclopentadienverbindungen in die entsprechenden Acetylene und Cyclopentadiene zu verhindern; die kontinuierliche Abtrennung von unumgesetztem Monomeren, flüchtigem niedrigem Polymerisat und Lösungsmittel von der Alfin-Polymerisationsreaktionsmischung, die Dispersion des Restes der Reaktionsmischung in Wasser, die Wasserdampfdestillation von flüchtigen

Stoffen aus der sich ergebenden Dispersion und die anschließende Rückgewinnung von Lösungsmittel und gegebenenfalls Monomeren aus dem Destillat und ihre Rückleitung zur Wiederverwendung, sowie Waschen und Trocknen des Alfin-Polymerisats.

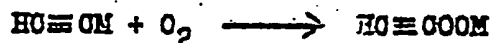
Bei der Sauerstoffbehandlung werden Acetylide und Metallcyclopentadienverbindungen in Verbindungen mit unbekannter Struktur umgewandelt und auf diese Weise wird die Bildung der entsprechenden Acetylene und von Cyclopentadien verhindert (die sonst regeneriert würden, wenn diese Organometallderivate davon mit Wasser in Kontakt gebracht werden). Wäre dies der Fall, würden sie mit dem Lösungsmittel abdestilliert und mit dem Lösungsmittel zurückgeleitet, wonach sie mit dem Alfin-Katalysator reagieren und diesen zerstören können, wobei sie wieder in ihre Alkalimetallderivate umgewandelt werden. Ausserdem wird mit jedem Umlauf und jedem frischen Anteil an Monomeren ihr Gehalt erhöht, bis ein beträchtlicher Katalysatorverlust eintreten kann. Dies wird durch die Sauerstoffbehandlung verhindert, die es durch Umwandlung dieser Stoffe in andere Verbindungen ermöglicht, daß diese von dem Lösungsmittel abgetrennt werden.

Die ablaufenden Reaktionen sind nicht bekannt. Im Falle

F-75

15

von Acetylen ist möglich, daß folgende Reaktion stattfinden kann, worin M ein Alkalimetall bedeutet:



Aufgrund der Natur der Reaktionsteilnehmer erscheint die Bildung von oxydierten Verbindungen und von Verbindungen mit höherem Molekulargewicht vernünftig, jedoch ist wegen der sehr kleinen anwesenden Menge an Acetylenen und Cyclopentadien die Auffindung irgendwelcher Produkte ausserordentlich schwierig.

Eine dritte Ausführungsform, die als "Ester"-Ausführungsform bezeichnet werden kann, umfaßt bei dieser Stufe die Behandlung der Reaktionsmischung mit einem organischen Ester (der aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch sein kann) zur Umwandlung von organometallischen Verbindungen, wie Alkalimetallacetyliden und Alkalimetallcyclopentadienverbindungen, in die entsprechenden substituierten Acetylene und Cyclopentadiene, die kontinuierliche Abtrennung von unumgesetztem Monomeren, flüchtigem niedrigem Polymerisat und Lösungsmittel von der Alfin-Polymerisatreaktionsmischung, die Dispergierung der sich ergebenden Alfin-Polymerisatreaktionsmischung in Wasser, die Wasserdampfdestillation von flüchtigen Materialien aus der

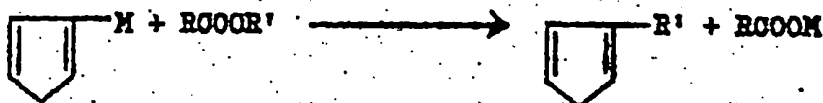
sich ergebenden Dispersion und danach Rückgewinnung von Lösungsmittel und gegebenenfalls Monomeren und deren Zurückleitung zur Wiederverwendung, sowie Waschen und Trocknen des Alfin-Polymerisats.

Die Umsetzung mit organischem Ester durch Umwandlung von Acetyliden und Cyclopentadienmetallverbindungen in die substituierten Acetylene und Cyclopentadiene ermöglicht die Abtrennung dieser Verbindungen von dem Lösungsmittel und verhindert, daß die entsprechenden Acetylene und Cyclopentadien, die sonst regeneriert würden, wenn ihre Organometallderivate mit Wasser in Berührung gebracht werden, mit dem Lösungsmittel abdestilliert werden. Wenn dies der Fall ist, werden sie mit dem Lösungsmittel zurückgeleitet und können mit Alfin-Katalysator reagieren und diesen zerstören, wobei sie wieder in ihre Alkalimetallderivate umgewandelt werden. Ausserdem wird mit jedem Umlauf und mit jeder frischen monomeren Menge deren Gehalt erhöht, bis ein beträchtlicher Verlust an Katalysator eintreten kann. Dies wird durch die Behandlung mit organischem Ester verhindert.

Es laufen folgende Reaktionen ab:

R-75

47



In den vorstehenden Formeln bedeuten R und R' organische Gruppen mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, während M ein Alkalimetall darstellt. R kann eine aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppe oder irgendeine Kombination davon mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sein. Die aromatischen Gruppen haben natürlich mindestens 6 Kohlenstoffatome und die cycloaliphatischen Gruppen enthalten mindestens 3 Kohlenstoffatome. Ein Teil des Katalysators kann auch mit dem organischen Ester reagieren, was von dem verwendeten organischen Ester abhängt. Zur Erleichterung der Abtrennung des substituierten Acetyls und des substituierten Cyclopentadiens von dem Polymerisat und dem Lösungsmittel soll er eine flüchtige Flüssigkeit mit einem höheren Siedepunkt als diese sein. Beispiele von Estern sind Octylacetat, Methylacetat, Butylacetat, Decylformiat, Stearylpropionat, Methylstearat, Hexyllaurat, Äthylmyristat, Palmitylacetat, Amylacetat, Propylformiat, Propylpalmitat, Dodecylbutyrat, Methylbenzoat, Amylbenzoat, Octylcyclohexanoat, Äthylphthalat, Phenylacetat, Benzylacetat, Cyclohexylpropionat, Cyclopropylacetat,

P-75

18

Cycloheptylacetat, Phenylbutyrat und Cyclohexylacetat.

Das Lösungsmittel und niedrig siedende flüchtige Stoffe, wie Monomeres, können nach verschiedenen Methoden abgetrennt werden. Vor der Kontaktierung der Reaktionsmischung mit Wasser können die niedrigen flüchtigen Stoffe bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur abgedampft werden, um etwa 10 bis etwa 99 % dieser Stoffe zu entfernen, was von dem Feststoffgehalt der Mischung abhängt. Restliche flüchtige Stoffe, einschließlich niedriges Polymerisat, können durch Wasserdampfdestillation nach Abschrecken der Reaktionsmischung in Wasser gewonnen werden. Diese Methode erlaubt die Rückgewinnung von nahezu allem Monomeren (im Fall von niedrigsiedendem Monomeren, wie Butadien oder Isopren) mit einem Teil des Lösungsmittels während der Schnellverdampfung, oder man schreckt die Reaktionsmischung in Wasser ab und gewinnt praktisch alle flüchtigen Stoffe aus der sich ergebenden Dispersion, teilweise durch Wasserdampfdestillation und teilweise durch Verdampfen aufgrund der Wärme des Dampfes. In den Ester- und O_2 -Ausführungsformen ist jedes gebildete oder anwesende Salz in dem wässrigen Strom gelöst und wird weggeführt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Molekulargewicht des Polymerisats durch Einstellung der Menge an Mole-

kulargewichtsmoderator geregelt. Keine andere Modifizierung von Reaktionsbedingungen, Katalysatorverhältnissen und anderen Verfahrensvariablen ist erforderlich. Ein Katalysatordeaktivator und die sich ergebende Systemverunreinigung, die die Rückleitung von unverbrauchten Materialien, wie Monomeren und Lösungsmittel, kompliziert, ist somit unnötig, womit ein schwerwiegendes bisheriges Hindernis für die Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens beseitigt ist.

Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahrens ist, daß jeder gewünschte Mooney-Wert in dem Alfin-Polymerisat innerhalb des Bereiches von etwa 30 bis etwa 110 erreicht werden kann, wenn die Polymerisation etwa 70 % Vollständigkeit erreicht hat, wonach der Mooney-Wert sich nicht nennenswert ändert, auch wenn die Reaktionsbedingungen geändert werden. Dies ermöglicht eine gute Regelung der Gleichmäßigkeit des Polymerisats, im Gegensatz zu einem chargenweisen Verfahren. Der Grund dafür ist nicht bekannt, diese Tatsache erlaubt jedoch die Verarbeitung des Alfin-Polymerisats ohne Desaktivierung des Katalysators und ohne Rücksicht auf eine mögliche Änderung im Mooney-Wert des Polymerisats. Dies macht das Verfahren für kommerzielle Anwendung ausserordentlich interessant.

Die Erfindung sorgt auch für die Verknüpfung von Alfin-Katalysatorherstellung und Herstellung der Natriumdispersion, die bei der Herstellung des Alfin-Katalysators verwendet wird, mit dem kontinuierlichen Alfin-Polymerisatverfahrenssystem, wobei vorzugsweise ein gemeinsames Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel in allen drei Grundverfahren angewendet wird und Lösungsmittel und unumgesetzte Ausgangsstoffe zurückgeleitet werden. Auf diese Weise wird ein sich vollständig selbsterhaltendes System geschaffen, worin die hauptsächlichsten Rohmaterialien, die verbraucht werden, Monomeres, Molakulargewichtsmoderator, Alkylhalogenid und Natrium sind.

Figur 1 veranschaulicht ein Fließschema, das die Aufeinanderfolge von Grundverfahren zeigt, die in einer typischen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor sich gehen, wobei eine Verdampfungsstufe zur Gewinnung von niedrigen flüchtigen Stoffen verwendet wird.

Figur 2 veranschaulicht ein Fließdiagramm einer anderen Ausführungsform, worin die Reaktionsmischung mit Wasser abgeschreckt wird.

Figur 3 veranschaulicht ein Fließdiagramm, das eine an-

ders Ausführungsform des Verfahrens zeigt, wobei eine Vorrichtung zum Waschen der Reaktionsmischung am Ende der Polymerisation vor dem Abschrecken und der Lösungsmittelrückgewinnung verwendet wird.

Diese Grundverfahren werden nachfolgend im einzelnen erläutert.

Alfin-Katalysatorherstellung

Die Verknüpfung der Herstellung der Natriumaufschlämmung, die für den Alfin-Katalysator verwendet wird, und der Alfin-Katalysatorbildung mit der Alfin-Polymerisationsreaktion stellt ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahrens dar und schafft interessante Betriebseinsparungen. Wenn ausserdem das gleiche inerte Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel in den drei Stufen verwendet wird, sind Rückgewinnung des Verdünnungsmittels oder Lösungsmittels und Rückleitung am Ende der Polymerisation ohne einen Lösungsmittelfraktionierungsschritt möglich. Das Umlauflösungsmittel nach der Monomerenentfernung und der Entfernung von Katalysatoralkohol und -olefin sowie Wasser kann einfach aus einer gemeinsamen Leitung zu jedem dieser Verfahren zurückgeführt werden.

Ein besonders wirksamer Alfin-Katalysator wird erhalten, wenn das Natrium als fein verteilte Dispersion in dem inerten Verdünnungsmittel verwendet wird, worin die maximale Natriumteilchengröße etwa 1 bis 10 μ beträgt, wie es beispielsweise auf einem Gaulin-Mahlwerk hergestellt werden kann. Wenn derart fein verteiltes Natrium verwendet wird, können bei der Herstellung des Alfin-Katalysators normale Rührereinrichtungen anstelle einer Hochgeschwindigkeitszerkleinerungsanlage verwendet werden. Ausserdem kann die Katalysatoraktivität leichter reproduziert werden.

Die Menge an Natrium in der Dispersion ist nicht kritisch und kann für jede gewünschte Alfin-Katalysatorherstellungsweise passend eingestellt werden. Gewöhnlich ist eine Natriumkonzentration innerhalb des Bereiches von etwa 2 bis etwa 50 % befriedigend.

Das inerte Verdünnungsmittel, das für die Dispersion des Natriums verwendet wird, kann jeder flüssige aliphatische oder cycloaliphatische gesättigte Kohlenwasserstoff sein. Der Kohlenwasserstoff soll unter den Bedingungen der Bildung der Natriumdispersion und des Alfin-Katalysators flüssig sein. Dies erfordert, daß er bei Temperaturen von -20°C und darunter, und bei Temperaturen von 25 bis 130°C oder höher flüssig ist, was immer die während der Alfin-

Katalysatorbildung erreichte Maximaltemperatur ist.

Zu den befriedigenden aliphatischen Kohlenwasserstofflösungs-
smitteln, die auch bei der Alfin-Katalysatorherstellung und der Alfin-Polymerisatbildung brauchbar sind, gehören Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan und Decan, 2-Methylpropan, 2-Methylbutan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2,2-Dimethylpentan, 2,3-Dimethylpentan, 2,4-Dimethylpentan, 2,2,4-Trimethylpentan, 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, 2,4-Dimethylhexan, 2,5-Dimethylhexan, 2,2,4-Trimethylhexan, 2-Methylheptan, 3-Methylheptan, 2,3-Dimethyloctan, 2-Methylundecan, 2-Methyldodecan, 2,2,4-Trimethyldodecan und dergleichen sowie Mischungen davon. Ausser den vorstehend als Beispiele aufgeführten mono-, di- und trimethylsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen werden auch andere niedrigalkylsubstituierte Kohlenwasserstoffe für anwendbar betrachtet. Zu anderen geeigneten Alkylresten gehören Äthyl, Isopropyl, Butyl und dergleichen. Besonders geeignet, da fertig erhältlich, sind geruchloser Terpentinölersatz mit einem Siedebereich von 176 bis 208°C, handelsübliche Mischungen von verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie "Isopar E", ein von linearen Kohlenwasserstoffen freies Material, das typischerweise die folgende Zusammensetzung hat:

1800935

F-75

24

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
2,2,4-Trimethylpentan	2,2
2,5-Dimethylhexan } 2,4-Dimethylhexan }	4,8
2,3,4-Trimethylpentan	11,5
2,3,3-Trimethylpentan	21,1
3-Methylheptan	33,0
2,2,4-Trimethylhexan	6,2
3-Methyl-4-Ethylhexan } 3,4-Dimethylheptan } 2,3-Dimethylheptan } 3,3,4-Trimethylhexan }	5,7
15 andere Iso-Komponenten	13,7
C ₉ -Naphtha + C ₁₀ +	1,8
	<u>100,0</u>

Die C₆-Kohlenwasserstoffmischung mit der folgenden Zusammensetzung:

F-75

25

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>	<u>%-Bereich</u>
2-Methylpentan	16,2	8-33
3-Methylpentan	15,3	14-19
n-Hexan	49,1	38-61
Methylcyclopentan	17,1	5-18
Cyclohexan	1,4	0,2-2
Benzol	0,1	1 %
unbekannt (einschließlich Propan, Butane, Pentane und Toluol)	0,2	1 %
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

und "leichte Alkylate", die von n-Kohlenwasserstoffen frei sind, beispielsweise Sinclair's "Light Alkylate" mit der folgenden Zusammensetzung:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
2-Methylbutan	10,0
2,3-Dimethylbutan	8,2
2,4-Dimethylpentan	5,8
2,3-Dimethylpentan	7,9
2,2,4-Trimethylpentan	21,5
18 andere verzweigte ali- phatische C ₈ - und C ₉ Kohlen- wasserstoffe	46,6
	<u>100,0</u>

Auch cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Cyclopentan, Methylcyclohexan und Cycloheptan sind brauchbar.

Die Natriumdispersion in einem inerten Verdünnungsmittel kann in der üblichen Weise bei jeder gewünschten Herstellung von Alfin-Katalysator verwendet werden. Typische Herstellungsweisen von Alfin-Katalysatoren sind im Stand der Technik bereits im einzelnen beschrieben, so daß hier keine weiteren Einzelheiten erforderlich sind. Der Fachmann weiß aufgrund der nachfolgenden Beschreibung, wie Natriumdispersionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei derartigen Herstellungen verwendet werden.

Als die sekundäre Alkoholkomponente zur Bildung des Natriumalkylats kann jedes Methyl-n-alkylcarbinol mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen verwendet werden, beispielsweise Isopropanol, Methyl-n-propylcarbinol und Methyl-n-butylcarbinol. Isopropanol ist bevorzugt.

Das Alkylat bildet sich bei ziemlich niedrigen Temperaturen, wobei -20°C befriedigend sind. Es gibt keine obere Grenze für die Reaktionstemperatur. Demzufolge wird die Reaktionstemperatur verwendet, die für die Metallierung des Olefins geeignet ist.

B-75

27

Das Olefin enthält etwa 3 bis etwa 10 Kohlenstoffatome und soll die Gruppe $-\text{OH}-\text{CH}_2-$ enthalten. Propylen ist bevorzugt, wobei sich Natriumallyl ergibt, 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten und 1-Hexen können jedoch ebenfalls verwendet werden. Endständige Olefine $\text{CH}_2-\text{OH}-\text{CH}_2-$ sind bevorzugt. Die Aktivität kann abnehmen, wenn das Olefinmolekulargewicht zunimmt.

Alkenylnatrium, Natriumhalogenid und Natriumalkylat, die den Alfin-Katalysator bilden, werden hergestellt, indem die Natriumaufschlammung mit dem Alkohol und dem Olefin in Gegenwart der für den Katalysator verwendeten Dispergierungsflüssigkeit umgesetzt wird. Diese kann sein und ist vorzugsweise die gleiche wie die inerte Verdünnungsflüssigkeit, die für die Natriumdispersion verwendet wird. Wenn ein Lösungsmittelfraktionierungsschritt nicht unbequem ist, wird jedoch häufig ein niedriger siedender Kohlenwasserstoff, wie Hexan, verwendet, um die spätere Abtrennung zu erleichtern. Jeder inerte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ist befriedigend.

Das Olefin wird durch Anwendung eines Natriumalkyls metalliert, das in situ aus einem Alkylhalogenid mit etwa 3 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen hergestellt wird. Butylchlorid ist bevorzugt, jedoch können Amylchlorid,

Hexylchlorid, Hexylbromid, Heptylchlorid, Amylbromid und Octylchlorid ebenfalls verwendet werden.

Die Reaktion läuft bei niedrigen Temperaturen ab, was vorteilhaft ist, wenn das Olefin ein Gas, wie Propylen, ist. Es kann eine Temperatur von etwa -20 bis etwa 130°C verwendet werden. Eine Reaktionszeit von $1/2$ bis etwa 5 Stunden ist normalerweise ausreichend.

Die Reaktionsmischung kann hergestellt werden, indem das Katalysatorverdünnungsmittel, die Natriumdispersion und das Alkylhalogenid gemischt werden und dann der Alkohol zugesetzt wird. Nach der Bildung des Alkylats wird das Olefin zugegeben und metalliert. Überschüssiges Olefin kann entfernt werden und der Rückstand kann ohne weitere Behandlung oder Reinigung als der Alfin-Katalysator verwendet werden. Bei dieser Methode wird das Natrium zuerst in Natriumalkyl umgewandelt und die Hälfte davon wird dann in das Alkylat umgewandelt, während der Rest in Natriumalkenyl umgewandelt wird.

Es ist auch möglich, den Alkohol zu der mit dem Katalysatorverdünnungsmittel gemischten Natriumdispersion zu geben, wobei das Natriumalkylat gebildet wird, und dann das Alkylhalogenid sowie schließlich das Olefin zuzugeben.

F-75

29

Diese Arbeitsweise erfordert die Hälfte des Alkylhalogenids und $3/4$ der Natriummenge, die bei der ersten Arbeitsweise erforderlich sind, und ist deshalb bei kommerziellem Betrieb bevorzugt.

Molekulargewichtsmoderator

Der zur Molekulargewichtsregelung verwendete Moderator ist ein Dihydroderivat eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, wie im Stand der Technik bereits beschrieben.

Zu den Dihydroderivaten von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie hier umfaßt werden, gehören 1,4-Dihydrobenzol, 1,4-Dihydronaphthalin, 1,2-Dihydrobenzol, 1,4-Dihydrotoluol, p-1,4-Dihydroxytol, Allylbenzol, 1-Allylnaphthalin, 1,2-Dimethoxy-4-allylbenzol, 1-Methoxy-1,4-dihydrobenzol und 1-Äthoxy-1,4-dihydrobenzol, 4-Allyltoluol, 4-Allylanisol, 4-Allyldiphenyl, 1,4-Diallylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, 1-Bromnaphthalin und dergleichen sowie Mischungen davon. 1,4-Dihydrobenzol und 1,4-Dihydronaphthalin sind bevorzugt.

Die Moderatormenge regelt das Molekulargewicht und die er-

forderliche Menge hängt ab von Faktoren wie Temperatur und Druck der Reaktion und Menge und Typ der verwendeten Verdünnungsmittel. Im allgemeinen kann diese von etwa 0,1 bis etwa 10 %, bezogen auf das Gewicht des Monomeren, variieren und im Fall der bevorzugten Moderatoren ist die Verwendung von etwa 0,4 bis etwa 1 % bevorzugt.

Bei der Durchführung der Erfindung werden die Verfahrensbedingungen, d.h. Temperatur, Zeit, Katalysator und Katalysatorkonzentration, festgelegt und das Molekulargewicht wird einfach durch Einstellung der Menge an Molekulargewichtsmoderator geregelt. Auf diese Weise wird eine vollständige Molekulargewichtskontrolle durch Änderung nur einer Variablen, die leicht geregelt werden kann, erhalten. Dies hat das Ergebnis, daß das Verfahren innerhalb überraschend enger Toleranzgrenzen scharf kontrollierbar ist.

Wenn auch der Mechanismus der Wirkung dieser Moderatoren bei der Molekulargewichtsregelung noch nicht völlig klar ist, so haben Untersuchungen mit Kohlenstoff-14 doch gezeigt, daß mindestens 1 Molekül des Moderators für jede Polymerisatkette vorliegt, wobei der zusätzliche aromatische Ring wahrscheinlich als Endgruppe vorliegt. Diese Moderatoren ändern das Verhältnis von 1,4-trans- zu 1,2-

Isomeren in den sich ergebenden Polymerisaten nicht, das Verhältnis im Bereich von 2 bis 3 bei normalen Alfin-Kautschuken wird beibehalten.

Alfin-Monomeres

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei der Alfin-Polymerisation einer großen Vielzahl von ungesättigten organischen Verbindungen verwendet werden, wozu aliphatische Diene, wie 1,3-Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopren, Piperylen, 3-Methoxy-1,3-butadien, Arylolefine, wie Styrol, die verschiedenen Alkylstyrole, p-Methoxystyrol, α-Methylstyrol, Vinylnaphthalin und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe gehören. 1,3-Butadien allein und Kombinationen von Butadien und Styrol und von Butadien und Isopren sind bevorzugte polymerisierbare ungesättigte Verbindungen.

Alfin-Polymerisationsreaktion

Bevor ein Monomeres erfindungsgemäß verwendet wird, ist wesentlich, daß das Monomere für die Alfin-Polymerisation präpariert wird, indem etwaiges vorhandenes Wasser und gewöhnlich zumindest ein Teil, wenn nicht alles, von

F-75

32

etwaigen Polymerisationsinhibitor, insbesondere alle Phenole, wie tert.-Butylbrenzkatechin, entfernt werden, da diese Stoffe den Alfin-Katalysator zerstören können. Zuerst wird das Wasser von den Monomeren entfernt, beispielsweise in einem Destillationstrockner. Wenn der Trocknungsturm mit $5,27 \text{ kg/cm}^2$ (75 psig) betrieben wird, kann Kühlwasser für die Kondensation der Monomeren und des Wassers verwendet werden. Das Wasser kann dann von der Kohlenwasserstoffmonomerschicht abgetrennt werden, die in die Skule zurückgeleitet wird. Die fast trockenen Monomeren können von dem Trockner als Dampf abgezogen und wieder kondensiert werden. Die Monomeren sind nun im wesentlichen trocken und enthalten 20 ppm oder weniger Wasser zusammen mit einigen ppm Inhibitor, beispielsweise tert.-Butylbrenzkatechin. Das Monomere kann dann abgezogen werden, wobei der Inhibitor zurückbleibt, der relativ zum Monomeren im wesentlichen nicht flüchtig ist, und ist fertig zur Einspeisung in das Polymerisationsreaktorsystem.

Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffverdünnungsmittels oder -lösungsmittels für das Monomere und den Alfin-Kautschuk durchgeführt, das in der Reaktion inert ist. Bevorzugte Reaktionsmedien sind inerte

aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, eine 1:1-Mischung von Hexan und Pentan, Octan, Cyclohexan, Cyclopentan, Cycloheptan, Dekalin und Heptan. Das bevorzugte Reaktionslösungsmittel ist der gleiche Kohlenwasserstoff, der für die Dispergierung des Natriums bei der Herstellung der Alfin-Katalysatoren verwendet wird, beispielsweise geruchloser Terpentinsäuresatz oder ISOPAR E, handelsübliches Hexan oder Isooctan. Verzweigte Kohlenwasserstofflösungsmittel ergeben Polymerisate mit einer niedrigeren Lösungsviskosität als geradkettige Kohlenwasserstofflösungsmittel und demzufolge sind in vielen Fällen verzweigte Kohlenwasserstofflösungsmittel bevorzugt.

Die Umsetzung wird bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt, im Gegensatz zu der Reaktion vom chargenweisen Typ gemäß dem Stand der Technik, bei der Raumtemperatur oder eine tiefere Temperatur angewendet wird. Während bei dem bekannten Verfahren die Reaktionsteilnehmer bei einer sehr niedrigen Temperatur, in der Größenordnung von -10°C , gemischt werden, werden beim erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren alle Reaktionsteilnehmerströme, einschließlich Katalysator, Molekulargewichtsmoderator und Verdünnungsmittel-

tel oder Lösungsmittel, bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 5 bis etwa 94°C gemischt, um so ein rasches Erreichen der Reaktionstemperatur zu fördern, was die Wärmeentfernung während der Anfangsstufen der Reaktion erleichtert.

Die Polymerisationsreaktion wird in einer Reaktionszone durchgeführt, wobei die Mischung der Reaktionsteilnehmer kontinuierlich an einem Ende eintritt und Alfin-Polymerisationsreaktionsmischung kontinuierlich am anderen Ende abgezogen wird. Die Durchsatzgeschwindigkeit durch die Zone wird abgestimmt, um die Polymerisation bis mindestens 70 % Vollständigkeit bei der verwendeten Moderatorkonzentration ablaufen zu lassen. Dies erfordert gewöhnlich etwa 2 bis etwa 5 Stunden. Die Polymerisationstemperatur ist 5°C oder höher bis zu etwa 94°C und liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 49 bis etwa 83°C.

Die Reaktion ist exotherm und nach Erreichen der gewählten Reaktionstemperatur und bei Fortschreiten der Reaktion soll die Reaktionstemperatur durch Entfernung der im Verlauf der Polymerisation freigesetzten Wärme geregelt werden. Für diesen Zweck kann wirksame Kühlung erforderlich sein, mit einer großen dem Kühlmittel ausgesetzten Oberfläche. Die verwendeten Reaktionsbehälter sind mit Kühl-

P-75.

35

mittelsystemen versehen, beispielsweise Ummantelungen und KÜhl-schlangen, durch die ein KÜhlmittel, beispielsweise Wasser, zirkuliert werden kann.

Für wirksamere Regelung der Reaktionstemperatur und damit der Polymerisation kann eine Reihe von Reaktionsbehältern verwendet werden. Die Reaktionsbehälter werden voll mit Flüssigkeit und unter Druck betrieben, um sicherzustellen, daß die Reaktion in der flüssigen Phase in Lösung oder Dispersion in dem verwendeten Lösungsmittel durchgeführt wird. Drucke von etwa 1 bis etwa 50 Atmosphären sind geeignet und höhere Drucke bis zu 300 Atmosphären können verwendet werden.

Ein weiteres wichtiges Merkmal der Polymerisation ist die Verwendung einer relativ verdünnten Lösung der Reaktions-teilnehmer. Bei der chargenweisen Reaktion gemäß dem Stand der Technik wird beispielsweise eine 30 %ige Butadienlösung in Hexan verwendet und in diesem System wird eine Polybutadienausbeute von 96 % erhalten. Andererseits soll bei der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens der Abstrom aus dem Polymerisationsreaktions-system maximal 25 Gew.-% Alfin-Kautschuk und vorzugsweise etwa 8 bis etwa 15 Gew.-% Alfin-Kautschuk bei der Reaktionstemperatur vor der Lösungsmittelentfernung ent-

halten. 5 Gew.-% Alfin-Kautschuk sind befriedigend und auch 2 % können gehandhabt werden, wobei natürlich mit zunehmender Verdünnung der Lösung die cyclisierten Lösungsmittelvolumina ziemlich groß werden, bezogen auf das Gewicht des erzeugten Polymerisats, und die Wirksamkeit zurückgeht. Die Ausgangsmaterialkonzentration an Olefin- und/oder Dienmonomeren wird demzufolge eingestellt und beträgt somit höchstens 25 Gew.-% und vorzugsweise etwa 8 bis etwa 15 Gew.-%.

Die verwendete Menge an Alfin-Katalysator (Feststoffbasis) beträgt normalerweise etwa 1 bis etwa 6 Gew.-% und vorzugsweise etwa 1 bis etwa 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ungesättigten organischen Verbindung.

Wie oben bereits erwähnt, ist sehr wichtig, daß Wasser von der Alfin-Polymerisationsreaktionsmischung ausgeschlossen wird und demzufolge ist wesentlich, daß alle darin verwendeten Komponenten wasserfrei sind.

Die Polymerisationsreaktion wird unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß etwa 80 bis 85 % der eintretenden Dien- und/oder Olefinmonomeren polymerisiert werden. Es ist nicht erwünscht, eine maximale Polymerisation des Olefin- und/oder Dienausgangsmaterials zu erhalten, im

F-75

37

Gegensatz zu einem chargenweisen Verfahren. Die Regelung des Molekulargewichts und damit des Mooney-Wertes des Polymerisats wird durch die Menge des Molekulargewichtsmoderators, die zugegeben wird, bewirkt. Das Polymerisationsprodukt wird als Lösung in dem Lösungsmittel des Alfin-Kautschuks erhalten und diese Lösung des Alfin-Kautschuks wird nachfolgend als Alfin-Kautschukbindemittel bezeichnet.

Am Ende der Polymerisationsreaktion kann ein Antioxydans als Schutz für den Alfin-Kautschuk während der nachfolgenden Verarbeitung zugegeben werden. Eine sehr kleine Menge an Antioxydans ist wirksam. Eine Menge innerhalb des Bereiches von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% des Alfin-Polymerisats genügt. Als Antioxydans kann ein organisches Phenol, ein organisches Amin oder ein Aminophenol verwendet werden, beispielsweise 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol) oder N-Phenyl-2-naphthylamin.

Der Moderator wird in einer solchen Menge verwendet, daß sich das gewünschte Molekulargewicht ergibt. Es ist festgestellt worden, daß es beim erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren nach Erreichen des gewünschten Molekulargewichts völlig unnötig ist, die Polymerisation anzuhalten. Der Moderator gibt ausreichenden Schutz. Tatsäch-

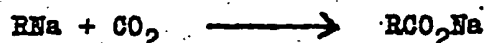
P-75

lich ist die Zugabe von Verbindungen, wie Äthanol, zu diesem Zweck unerwünscht, da diese das Lösungsmittelsystem verunreinigen und aufgrund der Fähigkeit, den Alfin-Katalysator zu vergiften, entfernt werden müssen, bevor das Lösungsmittel zurückgeleitet werden kann.

Nachfolgend werden die verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, d.h. die CO₂-, Sauerstoff- und Ester-Ausführungsform im einzelnen erläutert.

Kohlendioxydbehandlung

Der Zweck der Kohlendioxydbehandlung ist die Entfernung von Acetylen, Cyclopentadien und von anderen Verunreinigungen, die in der Alfin-Polymerisatreaktionsmischung als Organonatriumverbindungen vorliegen. Derartige Verbindungen unterliegen Kohlendioxydeintrittsreaktionen und werden dabei in die entsprechenden Säuresalze umgewandelt:



R bedeutet den organischen Rest.

Die Carbonylierungsreaktionen laufen bei der gleichen Temperatur ab, bei der die Alfin-Monomerenpolymerisation

abläuft, so daß Kohlendioxyd einfach in die Reaktionsmischung am Ende der Polymerisation eingebracht werden kann. Für die Vorbereitung der Carbonylierung ist keine Temperaturänderung der Reaktionsmischung erforderlich. Es kann eine Temperatur von 5 bis 94°C verwendet werden.

Da sehr kleine Mengen derartiger Verunreinigungen vorliegen und die Reaktion stöchiometrisch, Mol für Mol, ist, ist es nicht erforderlich, viel Kohlendioxyd zuzusetzen. Gewöhnlich sind etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das verwendete Alfin-Monomere, ausreichend. Ein Überschuß ist jedoch nicht schädlich und kann sicherstellen, daß die vorhandenen kleinen Mengen an Organonatriumverbindungen alle carbonyliert werden.

Kohlendioxyd kann als Gas oder als Trockeneis zugegeben werden. Eine Kohlendioxydatmosphäre kann für die Reaktion nicht verwendet werden, da sie den Katalysator inaktivieren kann, weshalb es am besten ist, kein Kohlendioxyd zuzugeben, bis die Polymerisation bis zu dem gewünschten Ausmaß fortgeschritten ist.

Kohlendioxyd kann auch mit Natriumstellen an dem Alfin-Polymerisat reagieren, wobei Säuresalzgruppen gebildet werden, die in Wasser in Säuregruppen umgewandelt werden können.

nen. Diese liegen jedoch in kleineren Mengen vor und beeinflussen die Polymerisatereigenschaften nicht nachteilig.

Nach der Kohlendioxydbehandlung werden das Lösungsmittel und etwaiges unumgesetztes Monomeres entfernt. Gewünschtenfalls kann ein vorausgehender Verdampfungsschritt angewendet werden.

Sauerstoffbehandlung

Der Zweck der Sauerstoffbehandlung ist, die Entfernung der entsprechenden Acetylene und des Cyclopentadiens zu ermöglichen, die in der Alfin-Polymerisatreaktionsmischung als stark reaktionsfähige Organonatriumverbindungen vorliegen. Diese Organonatriumverbindungen reagieren schnell mit Sauerstoff und werden dabei in Verbindungen umgewandelt, die die entsprechenden Acetylene oder Cyclopentadien nicht wieder erzeugen.

Die Oxydationsreaktionen laufen bei den gleichen Temperaturen ab, bei denen die Alfin-Monomerenpolymerisation abläuft, so daß Sauerstoff am Ende der Polymerisation einfach in die Reaktionsmischung eingebracht werden kann. Zur Vorbereitung der Oxydation ist keine Änderung der Temperatur der Reaktionsmischung erforderlich. Es kann

A-75

44

jede Temperatur innerhalb des Bereiches von 5 bis 94°C verwendet werden.

Da sehr kleine Mengen derartiger Verunreinigungen vorliegen, ist es nicht erforderlich, viel Sauerstoff zuzugeben. Gewöhnlich genügen etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf das verwendete Alfin-Monomere. Ein Überschuß an Sauerstoff ist nicht erwünscht, da Sauerstoff mit Monomeren unter Bildung von unerwünschten polymeren Nebenprodukten reagieren kann. Deshalb wird lediglich ausreichend Sauerstoff für die Umsetzung mit dem Natriumacetylid und dem Natriumcyclopentadien verwendet, um so sicherzustellen, daß diese vorhandenen Organonatriumverbindungen oxydiert werden, jedoch nicht mehr.

Sauerstoff kann als das Gas oder rein oder in verdünnter Form, wie in Luft, zugegeben werden. Die Luft kann wasserfrei sein, um Katalysatorhydrolyse bei dieser Stufe zu verhindern. Eine Sauerstoffatmosphäre kann für die Reaktion nicht verwendet werden, da sie den Katalysator inaktivieren kann, weshalb es am besten ist, keinen Sauerstoff zuzugeben, bis die Polymerisation bis zu dem gewünschten Ausmaß fortgeschritten ist.

Nach der Sauerstoffbehandlung werden das Lösungsmittel und

F-75

etwaiges unumgesetztes Monomeres entfernt. Gewünschtenfalls kann ein vorausgehender Verdampfungsschritt angewendet werden.

Behandlung mit organischem Ester

Der Zweck des organischen Esters ist, die entsprechenden Acetylene, Cyclopentadien und andere Verunreinigungen zu entfernen, die in der Alfin-Polymerisationsreaktionsmischung als Organonatriumverbindungen vorliegen. Derartige Verbindungen unterliegen mit dem Ester Substitutionsreaktionen und werden dabei in die entsprechenden substituierten Acetylene und Cyclopentadiene und Säuresalze umgewandelt:



R'' ist der organische Rest, wie Acetylen oder Cyclopentadien, und R und R' haben die oben angegebenen Bedeutungen.

Die Substitutionsreaktionen laufen bei den gleichen Temperaturen ab, bei denen die Alfin-Monomerenpolymerisation abläuft, so daß der organische Ester am Schluß der Polymerisation einfach in die Reaktionsmischung eingebracht werden kann. Zur Vorbereitung dieser Reaktion ist keine Temperaturänderung der Reaktionsmischung erforderlich. Es kann

7-75

43

jede Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 5 bis etwa 149°C verwendet werden.

Da sehr kleine Mengen solcher Verunreinigungen vorliegen und die Reaktion stöchiometrisch, Mol für Mol, abläuft, ist es nicht notwendig, viel organischen Ester zuzugeben. Gewöhnlich genügen etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das verwendete Alfin-Monomere. Ein Überschuss ist jedoch nicht schädlich und kann sicherstellen, daß die anwesenden kleinen Mengen an Organonatriumverbindungen alle umgesetzt werden.

Der organische Ester kann auch mit unumgesetztem (überschüssigem) Alfin-Katalysator und mit Natriumstellen an dem Alfin-Polymerisat reagieren, wobei dort organische Gruppen substituiert werden. Die letzteren Substituenten liegen jedoch, wenn überhaupt, in geringer Menge vor und beeinflussen die Polymeriseigenschaften nicht nachteilig.

Nach der Behandlung mit organischem Ester werden das Lösungsmittel und etwaiges unumgesetztes Monomeres entfernt. Gewünschtenfalls kann ein vorhergehender Verdampfungsschritt angewendet werden.

Entfernung von Alfin-Monomerem und Lösungsmittel durch Verdampfung (Flash-Entfernung)

Der Zweck der Entfernung von Monomerem und Lösungsmittel in dieser Stufe ist, so viel Monomeres und Lösungsmittel als möglich durch Verdampfung für die Wiederverwendung zurückzugewinnen und gleichzeitig das Alfin-Kautschukbindemittel zu konzentrieren, während ein Bindemittel mit verarbeitbarer Viskosität beibehalten wird, das zum nächsten Schritt transportiert werden kann. Gewöhnlich ist eine Lösung, die 14 Gew.-% oder mehr an Alfin-Polymerisat enthält, das Ziel. In Abhängigkeit von dem Mooney-Wert und der Konzentration kann ein Alfin-Polymerisat 26 bis 30 Gew.-% Polymerisat enthalten und noch ein Bindemittel sein. Es ist auch notwendig, die Lösungsmittellösung von etwaigem unumgesetztem Monomeren zu befreien.

Demzufolge werden in dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens Monomeres und Lösungsmittel bei dieser Stufe durch Verdampfen am Ende der Polymerisation entfernt, bevor der Alfin-Katalysator durch Wasser hydrolysiert wird. Etwa vorhandene Acetylene und Cyclopentadien liegen aufgrund der Carbonylierung in Form von Natriumsäuresalzen vor und verbleiben demzufolge während der Verdampfung in der Reaktionsmischung.

F-75

45

In der Sauerstoff-Ausführungsform verbleiben Acetylene und Cyclopentadien, die aufgrund der Oxydation in andere Verbindungen umgewandelt worden sind, während der Verdampfung in der Reaktionsmischung.

Bei der Ester-Ausführungsform verbleiben etwaige Natriumsäuresalze, die aufgrund der Alkylierung vorliegen, während der Verdampfung in der Reaktionsmischung, während etwaiger überschüssiger organischer Ester, substituierte Acetylene und substituierte Cyclopentadiene bei dieser Stufe entfernt werden können, wenn sie ausreichend niedrig siedend.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden das Lösungsmittel und das Monomere durch Verdampfen entfernt, vorzugsweise in mehreren Stufen. Es ist wirtschaftlicher, das Lösungsmittel und das Monomere schrittweise zu entfernen, anstatt alles auf einmal.

Um die Flash-Entfernung von so viel Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel als möglich zu bewirken, ist der erste Schritt, wenn notwendig, die Reaktionsmischung auf eine erhöhte Temperatur bei oder oberhalb der Verdampfungstemperatur bei dem Verdampfungsdruck, beispielsweise Atmosphärendruck, zu bringen. Dies kann zweckmäßigerweise

P-75

46

die Reaktionstemperatur sein, wobei in diesem Fall kein spezielles Erhitzen erforderlich ist. Zur raschen Entfernung des Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels ist es jedoch erwünscht, eine Temperatur so hoch als möglich zu verwenden und es kann deshalb erwünscht sein, die Reaktionsmischung auf eine höhere Temperatur als die Verdampfungstemperatur zu erhitzen.

Die Verdampfungstemperatur ist der Siedepunkt des Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels bei einem gegebenen Verdampfungsdruck. Die maximale Verdampfungstemperatur ist die Zersetzungstemperatur des Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels oder des Polymerisats. Normalerweise zersetzen sich Alfin-Kautschuke bei Temperaturen bis zu 225°C nicht und manche sind bis 275°C stabil. Befriedigende Verdampfungstemperaturen für Alfin-Polymerisate können im Bereich von etwa 50 bis etwa 275°C liegen, was von dem Polymerisat und dem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel abhängt.

Der Druck, der angelegt wird, während die Mischung auf die Verdampfungstemperatur erhitzt wird, ist ausreichend, um das Lösungsmittel in der flüssigen Phase zu halten, bis Verdampfung gewünscht wird. Der Druck kann von 1,05 kg/cm² (15 psi) aufwärts liegen und liegt häufig über

P-75

47

7,03 kg/cm² (100 psi). Es gibt keine obere Grenze, jedoch sind 35,2 kg/cm² (500 psi) gewöhnlich ausreichend.

Die Reaktionsmischung kann unter Druck auf jede gewünschte Verdampfungstemperatur gebracht werden, indem sie durch einen elektrischen Erhitzer oder eine Heizschlange für hohe Temperatur geleitet wird. Gewünschtenfalls kann auch ein Wärmetauscher vom Platten- oder Rohrtyp verwendet werden.

Die Verdampfung wird in einem Flash-Separator bewirkt, worin der Druck der Reaktionsmischung sehr rasch auf einen Druck verringert werden kann, bei dem das Lösungsmittel abdampft. Atmosphärendruck kann verwendet werden, ebenso wie unteratmosphärische Drücke bis zu etwa 1/4 Atmosphäre, was von dem Lösungsmittel und der Temperatur der Reaktionsmischung abhängt.

Bei der Verdampfung werden so viel Lösungsmittel als möglich, gewöhnlich 10 bis 90 % oder mehr, und nennenswerte Mengen, wenn nicht alles, des Monomeren entfernt. Das zurückbleibende Lösungsmittel wird durch Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Wasser entfernt. Die Verwendung von Wasserdampf erlaubt die Entfernung des gesamten Lösungsmittels und Monomeren, wenn ein Verdampfungs-

F-75

48

Schritt nicht erwünscht ist.

Eine Waschbehandlung mit Wasser extrahiert auch die durch Carbonylierung mit Kohlendioxyd gebildeten Säuresalze. Derartige Salze sind während der Verdampfung nicht flüchtig und verbleiben in der Reaktionsmischung, bis sie durch Wasser extrahiert werden.

In der Ester-Ausführungsform extrahiert die Waschbehandlung mit Wasser auch die durch die Umsetzung mit organischem Ester gebildeten Natriumsäuresalze. Derartige Salze sind während der Verdampfung nicht flüchtig und werden in der Reaktionsmischung zurückgehalten, bis sie mit Wasser extrahiert werden.

Weitere Entfernung von flüchtigen Stoffen einschließlich Monomeren und Lösungsmitteln und Bildung von Alfin-Polymerisatkrümeln

In diesem Schritt wird, unabhängig davon, ob vorher ein Verdampfungsschritt angewendet worden ist oder nicht, das Alfin-Polymerisat in Form von Krümeln aus der Reaktionsmischung gewonnen. In der CO_2 -Ausführungsform werden alle flüchtigen Stoffe durch Dampfstrippen und gleichzeitige Verdampfung aufgrund der Wärme des Dampfes entfernt. Der Verfahrensschritt wird kontinuierlich in Gegenwart von

P-75

heißem Wasser durchgeführt und etwaiges Natriumacetylen-säuresalz und Natriumcyclopentadiensäuresalz, die wasserlöslich sind, werden in die Wasserphase extrahiert. Flüch-
tiges niedriges Polymerisat wird ebenfalls abgestrippt.
Der Alfin-Katalysator wird hydrolysiert und alles daraus
freigesetzte Olefin und Alkohol werden ebenfalls bei die-
ser Stufe entfernt.

In der Sauerstoff-Ausführungsform werden alle verbleiben-
den flüchtigen Materialien durch Dampfstrippen und gleich-
zeitige Verdampfung aufgrund der Wärme des Dampfes ent-
fernt. Dieser Verfahrensschritt wird kontinuierlich in
Gegenwart von heißem Wasser durchgeführt und etwaiges oxy-
diertes Natriumacetylen-salz und oxydiertes Natriumcyclopenta-
diensalz, die wasserlöslich sind, werden in die Wasserphase
extrahiert. Flüch-
tiges niedriges Polymerisat wird eben-
falls abgestrippt. Der Alfin-Katalysator wird hydroly-
siert und alles daraus freigesetzte Olefin bzw. Alkohol
wird bei dieser Stufe ebenfalls entfernt.

In der Ester-Ausführungsform werden alle restlichen
flüchtigen Stoffe einschließlich substituierten Acetylen-
en und substituierten Cyclopentadienen durch Dampf-
strippen und gleichzeitige Verdampfung aufgrund der Wärme
des Dampfes entfernt. Etwaige nicht-flüchtige Verbindun-

gen können bei dem Kautschuk verbleiben, da sie in nur sehr geringen Mengen vorliegen und nicht schädlich sind. Der Verfahrensschritt wird kontinuierlich in Gegenwart von heißem Wasser durchgeführt und etwaige Natriumsäuresalze werden in die Wasserphase extrahiert. Flüchsiges niedriges Polymerisat wird ebenfalls abgestrippt. Der Alfin-Katalysator, der noch nicht mit dem organischen Ester oder dem Polymerisat reagiert hat, wird hydrolysiert und alles daraus freigesetzte Olefin bzw. Alkohol wird bei dieser Stufe ebenfalls entfernt.

Als erster Schritt beim Dampfstrippen wird die am Ende der Polymerisationszone oder nach der Verdampfungszone in der Esterausführungsform abgezogene Alfin-Polymerisatlösungsmittellösung mit heißem Wasser gemischt. Das Wasser befindet sich vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb der Wasserdampfdestillationstemperatur des zu strippten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels. Diese Temperatur liegt auch oberhalb des Siedepunkts des Monomeren, des Katalysatoralkohols und des Katalysatorolefins. Das Wasser wird bei dieser Temperatur durch Einführung von Dampf gehalten (indem die Alfin-Polymerisatreaktionslösung kontinuierlich in einem Krümelbilder oder Lösungsmittelstripper damit gemischt wird). So wird eine echte Wasserdampfdestillation der flüchtigen Stoffe in Verbindung mit

einer sehr schnellen Verdampfung der flüchtigen Stoffe erhalten, aufgrund der Wärme des Wassers, wenn das Wasser und die Reaktionslösung gemischt werden. Das Alfin-Polymerisat fällt aus der Polymerisatlösung in Form von feuchten, fein verteilten Krümeln aus und wird in dieser Form in dem Wasser suspendiert.

Die verwendete Wassermenge reicht aus, um eine Alfin-Polymerisatkrümelsuspension zu bilden, die etwa 2 bis etwa 10 Gew.-% Krümel enthält. Der maximale Krümelgehalt wird durch die Handhabungseigenschaften der Suspension bestimmt.

Die Alfin-Polymerisatreaktionslösung wird mit dem heißen Wasser kontinuierlich gemischt und die flüchtigen Stoffe werden kontinuierlich über Kopf abgezogen, während die Alfin-Kautschukkrümel, die in dem Wasser suspendiert werden, kontinuierlich durch Sieben oder Zentrifugieren abgetrennt werden. Die Lösung kann mit dem Wasser am einen Ende dieser Zone gemischt und die Krümel können am anderen Ende entfernt werden. Es können eine oder mehrere Stufen verwendet werden, was von Beschränkungen in Hinblick auf die Ausrüstung abhängt. Harközmliche Krümelbilder oder Lösungsmittelstripper, wie sie in der synthetischen Kautschukindustrie verwendet werden, sind geeignet. Zur Unter-

stützung der Stabilisierung der Suspension kann ein grenzflächenaktives Mittel zugesetzt werden.

Die Suspension des Bindemittels in Wasser wird gleichzeitig dem Dampfstrippen unterworfen. Die Wasserdampfdestillation wird bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 50 bis etwa 130° durchgeföhrt, mit dem Ergebnis, daß die Suspension auf den Siedepunkt des Wassers gebracht werden kann. Alle flüchtigen Stoffe, die nicht verdampft sind, werden mit Wasserdampf herausdestilliert.

Der Dampfstrippschrift wird normalerweise bei Atmosphärendruck durchgeföhrt. Es kann jedoch erwünscht sein, Drücke unter oder über Atmosphärendruck zu verwenden, um niedrigere oder höhere Stripptemperaturen und gute Krümelbildung zu erreichen.

Die zur Entfernung aller flüchtigen Stoffe erforderliche Zeit hängt in gewissem Ausmaß von der Menge und dem Typ der flüchtigen Stoffe und den physikalischen Eigenschaften des verarbeiteten Alfin-Polymerisats ab. Gewöhnlich sind etwa 2 bis etwa 90 Minuten ausreichend. Beispielsweise kann ein Alfin-Mischpolymerisat von Butadien und Styrol, das etwa 75 bis etwa 98 Gew.-% Butadien enthält, aus einer Lösung in Hexan, worin die Polymerisationskonzentration etwa

P-75

10 % beträgt, in Form von im wesentlichen Lösungsmittel-freien Kautschukkrümeln, d.h. mit einem Hexangehalt unter etwa 0,5 %, gewonnen werden, indem bei einer Temperatur von etwa 94 bis etwa 99°C etwa 3 Minuten bis zu 1/2 Stunde lang dampfgestrippt wird.

Gewünschtenfalls kann als alternative Arbeitsweise und insbesondere, wenn keine Verdampfung angewendet wird, die Alfin-Polymerisatreaktionslösung zuerst einer kontinuierlichen Wasseraschbehandlung unterworfen werden, vorzugsweise, indem die Reaktionslösung und das Waschwasser im Gegenstrom zueinander geleitet werden, wodurch Isopropenol und wasserlösliche Salze entfernt werden und die Bildung eines Polymerisats mit einem extrem niedrigen Aschegehalt gefördert wird. Der Waschschrift ist jedoch in den meisten Fällen nicht notwendig. Wenn er verwendet wird, kann er durchgeführt werden, indem die Alfin-Polymerisatlösung und Wasser im Gegenstrom geleitet werden und die feuchte Polymerisatlösung einer Trennzone zugeführt wird, wo das Wasser sowohl in der CO_2 -Ausführungsform als auch in der Sauerstoff-Ausführungsform als eine wasserlösliche Verunreinigungen enthaltende wässrige Phase abgetrennt wird, wobei die Alfin-Polymerisatlösung zurückbleibt. Die Alfin-Polymerisatlösung wird dann zu der Dampfstrippzone geführt.

F-75

54

In der Ester-Ausführungsform wird das Wasser als wässrige Phase abgetrennt, wobei die Alfin-Polymerisatlösung zurückbleibt. Die Alfin-Polymerisatlösung wird dann zu der Dampfstrippzone geführt.

In einer Variation des Waschschrittes zur Sicherstellung einer praktisch vollständigen Entfernung von wasserlöslichen Verunreinigungen aus der Polymerisatlösungsmittel-Lösung kann ein zwei- oder mehrstufiger Gegenstromwaschvorgang angewendet werden.

Die über Kopf abgehenden flüchtigen Stoffe, einschließlich Monomeren, Lösungsmittel, Alkohol, Olefin, Moderator und Wasser werden zusammen abgezogen. Das Lösungsmittel wird von den Monomeren, dem Alkohol und dem Olefin durch übliche Kondensations- und Fraktionierungsmethoden abgetrennt und zu der Polymerisationsstufe zurückgeleitet. Das Monomere kann gewünschtenfalls gewonnen und zurückgeleitet werden. Alle werden vor der Rückleitung getrocknet.

In der Baurstoff-Ausführungsform werden die über Kopf abgehenden flüchtigen Stoffe, einschließlich Monomeren, Lösungsmittel, Alkohol, Olefin, Moderator und Wasser, zusammen abgezogen. Das Lösungsmittel wird von den Monomeren, dem Alkohol und dem Olefin durch übliche Kondensations- und

Fraktionierungsmethoden abgetrennt und zur Polymerisationsstufe zurückgeleitet. Das Monomere kann gewünschtenfalls zurückgewonnen und zurückgeleitet werden. Alle werden vor der Rückleitung getrocknet.

In der Ester-Ausführungsform werden die über Kopf abgehenden flüchtigen Stoffe, einschließlich Monomeren, Lösungsmittel, Alkohol, Olefin, Moderator und etwaigen substituierten Acetylenen und Cyclopentadienen sowie Wasser, zusammen abgesogen. Das Lösungsmittel wird von den Monomeren, Alkohol, Olefin und den substituierten Acetylenen und Cyclopentadienen durch die üblichen Kondensations- und Fraktionierungsmethoden abgetrennt und zu der Polymerisationsstufe zurückgeleitet. Das Monomere kann gewünschtenfalls zurückgewonnen und zurückgeleitet werden. Alle werden vor der Rückleitung getrocknet.

Krümelabtrennung und Finish-Behandlung

Der Zweck dieser Behandlung ist die Trocknung der Alfin-Kautschukkrümel, die bei dieser Stufe noch kleine Mengen an Lösungsmittel, Molekulargewichtsmodifizierungsmittel und etwaiges relativ nicht-flüchtiges Monomeres, wie Styrol, enthalten können. In der Ester-Ausführungsform können die Krümel auch andere nicht-flüchtige organische

Verbindungen enthalten.

Die Kautschukkrümel werden zuerst abgetrennt, indem die Suspension durch ein Sieb geschickt wird. Die Verwendung von kaltem Wasser als Waschflüssigkeit für den Krümelkuchen kühlt die Krümel ab und verhindert ihr Ankleben an dem Sieb. Das Waschwasser kann auch etwaige restliche wasserlösliche Salze auslaugen, die in den Krümeln vorliegen. Die Alfin-Polymerisatkrümel aus dem Sieb können dann zu einer Austreibvorrichtung gebracht werden, die mit Hilfe von Schneckenkompression den Wassergehalt auf unter 10 % verringert. Das restliche Wasser und etwaiges Lösungsmittel können durch Verdampfen, Zusammenpressen des Kautschuks in einem Expander, so daß er sich erhitzt, und anschließende plötzliche Druckentspannung, so daß Wasser als Dampf und Lösungsmittel abdampfen, entfernt werden. Das Wasser wird abgetrennt und zum Teil zurückgeleitet, zum Teil entfernt, da dieses Waschwasser Salze enthält und die Ansammlung von Salzen vermieden werden muß. Das Endprodukt aus dem Expander kann verpackt werden und ist fertig für Vertrieb und/oder Verwendung.

Nachfolgend wird das kontinuierliche System gemäß Figur 1 beschrieben.

F-75

Figur 1 zeigt ein System, in dem das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Alfin-Kautschuken bei der Herstellung von Alfin-Kautschuken aus Butadien, Isopren und Styrol, getrennt oder in einer Kombination, durchgeführt wird.

Die Synthese des Alfin-Katalysators in diesem System findet in Zone A statt. Das veranschaulichte Verfahren verwendet Natrium, das als Dispersion in einem flüssigen Verdünnungsmittel mit einer Natriumkonzentration von 25 bis 50 Gew.-% aufbereitet wird. Die Natriumdispersion wird über Pumpe 1 zu dem Lagerungsbehälter 2 geführt, wo sie unter Stickstoff gelagert wird. Verdünnungsmittel tritt über Leitung 3 und Natrium (geschmolzen) tritt über Leitung 4 in den Mischbehälter 5 ein, woraus es über Leitung 7 zur Verringerung der Teilchengröße des Natriums zu einem Gaulin-Mahlwerk 8 und dann über Leitung 9 zurück zum Mischbehälter zirkuliert wird, um eine innige Dispersion von Natrium mit einer Teilchengröße unter 10 μ Durchschnittsdurchmesser in dem Verdünnungsmittel zu schaffen. Die fertige Dispersion wird kontinuierlich über Leitung 10 zu einem von zwei Lagerungsbehältern 11, 12 geführt, die mit Rührern ausgerüstet sind, um die Gleichmäßigkeit zu bewahren.

Zur Herstellung des Alfin-Katalysators wird chargenweise

gearbeitet. Verdünnungsmittel aus dem Lagerungsbehälter 14 wird über Leitung 15 dem Katalysatorsynthesereaktor 16, einem mit Kühlmöglichkeiten versehenen gerührten Behälter, zugeführt. Natriumdispersion wird über Leitung 15 aus den Behältern 11 oder 12 zugegeben und Isopropanol wird allmählich aus dem Lagerungsbehälter 17 über Leitung 18 unter Rühren und Kühlen bei einer Temperatur von etwa 0 bis 80°C zugegeben. Da die Reaktion exotherm ist, geschieht die Alkoholaugabe langsam. Auf diese Weise wird etwa $\frac{1}{3}$ des Natriums in Natriumisopropylat umgewandelt. Die Zugabe von Butylchlorid aus dem Lagerungsbehälter 19 über Leitung 18 wandelt dann die Hauptmenge des restlichen Natriums in dem Behälter 16 in Äquimolare Mengen Natriumbutyl und Natriumchlorid um. Dies ist ebenfalls eine exotherme Reaktion und es ist Kühlung erforderlich. Die Temperatur wird innerhalb des Bereiches von etwa 0 bis etwa 80°C gehalten.

Wenn die Butylchloridzugabe vollständig ist, wird die Umsetzung unter Rühren bis zur Vollständigkeit fortschreiten gelassen. Propylen aus dem Lagerungsbehälter 20 wird dann direkt über Leitung 18 zu dem flüssigen Inhalt des Behälters gegeben. Diese Zugabe wandelt Natriumbutyl in Natriumallyl um, wobei Butan als ein Nebenprodukt gebildet wird. An dieser Stelle wird sehr wenig Wärme entwickelt und der Reaktionsbehälter wird unter dem Druck der Propy-

lenlösung gehalten. Der Druck soll bei diesem Punkt unter $2,81 \text{ kg/cm}^2$ (40 psig) liegen. Der Inhalt des Reaktionsbehälters wird mehrere Stunden bei dieser Temperatur gehalten und der Druck wird dann durch Ventilieren auf Atmosphärendruck verringert. Butan und überschüssiges Propylen können durch Erhitzen teilweise entfernt werden. Der Inhalt wird dann in einen von zwei Katalysatorlagerbehältern 21, 22 überführt.

Die Katalysatorherstellung kann in eine kontinuierliche Arbeitsweise umgewandelt werden, indem drei Katalysatorreaktoren in Reihe vorgesehen werden, worin jeder Schritt der Katalysatorherstellung nacheinander durchgeführt wird.

Die Katalysatorsuspension wird den Polymerisationsbehältern kontinuierlich aus einem der Behälter 21, 22 über Leitung 23 zugeführt. Die Behälter sind mit Rührern versehen, um Absitzen der Feststoffe zu vermeiden.

Das Alfin-Monomerenpolymerisationsverfahren findet in Zone B statt. Das Verfahren wird nachfolgend für die Herstellung eines Butadien/Isopren-Kautschuks beschrieben. Die Monomerenbeschickung wird für die Verwendung in der Polymerisation vorbereitet, indem Wasser und etwaiger Inhibitor in den Strippern 24, 26 aus Butadien und Isopren entfernt wer-

F-75

60

den, da diese Substanzen den Katalysator zerstören. Die Herstellung eines Butadien/Styrol-Kautschuks geschieht ebenso, mit der Ausnahme, daß nur das Butadien getrocknet wird. Die trockenen Monomeren werden über die Leitungen 25, 33 zu dem ersten Polymerisationsreaktor 31 geführt. Trockener Moderator lagert im Behälter 27.

Es werden mehrere Polymerisationsreaktoren 31, in Reihe geschaltet, verwendet, im vorliegenden Fall drei. Diese sind jeweils ummantelt und enthalten Kühlschlangen. Das Kühlmittel ist Wasser oder jede andere geeignete Flüssigkeit. Die Reaktionstemperatur liegt innerhalb des Bereiches von etwa 38 bis 94°C. Alle Polymerisationsbehälter werden voll mit Flüssigkeit betrieben.

Die maximale Polymerisationstemperatur ist die, die eine ausreichende Druckbeherrschung im Falle eines Zusammenbruchs und einen Druck für den Reaktorabstrom sicherstellt, der für den Fluß zu den Alfin-Bindemittelmischungs- und -beschickungsbehältern ausreicht.

Die Polymerisation wird durchgeführt, indem der Umlaufstrom 30, der im wesentlichen aus Isooctan und etwas zurückgeleitetem Butan und Butadien besteht, zu dem ersten der drei Polymerisationsreaktoren 31, 31' (nur zwei sind

gezeigt) geleitet wird. Bei der Ester-Ausführungsform kann dieser Strom eine Spur substituierte Acetylene und substituiertes Cyclopentadien zusammen mit Lösungsmittel und Monomeren enthalten. Trockener Moderator aus Behälter 27 und frisches trockenes Monomeres in Leitung 33 werden mit dem Umlauf in den gewünschten Verhältnissen gemischt und zusammen dem Polymerisationsbehälter zugeführt. Katalysator wird über Leitung 23 getrennt eingeführt. Da die Reaktion exotherm ist, muß Wärme entfernt werden.

Der Polymerisationsbehälterabstrom aus dem letzten Reaktor, der sich noch bei Reaktionstemperatur befindet, wird dann über Leitung 37 zu dem Behandlungsbehälter 38 geführt. In diesem Tank wird das "Reinigungsmaterial" zugegeben. Dieses Reinigungsmaterial ist entweder Kohlendioxyd, Sauerstoff oder der organische Ester und bei jeder Ausführungsform wird der Behälter 38 als Carbonylierungsbehälter, Oxydationsbehälter oder Reaktionsbehälter für den organischen Ester bezeichnet. Ersichtlicherweise wird der Ausdruck "Reinigungsmaterial" nur allgemein verwendet, um die einzelnen Materialien der drei Ausführungsformen zu bezeichnen.

In der CO_2 -Ausführungsform wird der Polymerisationsbehälterabstrom aus dem letzten Reaktor, während er sich noch

F-75

bei Reaktionstemperatur befindet, über Leitung 37 zu dem Carbonylierungsbehälter 38 geführt, wo er carbonyliert und auch, wenn notwendig, mit Alfin-Bindemittel bis zum gewünschten Mooney-Wert gemischt wird. Kohlendioxyd wird über Leitung 38a in der erforderlichen Menge zugeführt und die Mischung wird für eine ausreichende Zeit in dem Behälter gehalten, um die Carbonylierung vollständig werden zu lassen. Einige Minuten bis mehrere Stunden sind ausreichend.

Die Carbonylierung kann auch in dem Konzentrierungsbeschickungsbehälter 39 durchgeführt werden. Kohlendioxyd wird über Leitung 39a zugeführt. Kohlendioxyd kann auch zu dem Alfin-Bindemittel in Leitung 37 gegeben werden und die Carbonylierung findet dann im Verlauf des Durchgangs in der Leitung und in dem Behälter 38 oder 39 statt.

In der Sauerstoff-Ausführungsform wird der Polymerisationsbehälterabstrom aus dem letzten Reaktor, während er sich noch bei Reaktionstemperatur befindet, über Leitung 37 zu dem Oxydationsbehälter 38 geführt, wo er oxydiert und auch, wenn notwendig, mit Alfin-Bindemittel bis zum gewünschten Mooney-Wert gemischt wird. Sauerstoff oder Luft, vorzugeweise wasserfrei, wird über Leitung 38a in der erforderlichen Menge zugeführt und die Mischung wird für

eine ausreichende Zeitspanne in dem Behälter gehalten, um die Oxydation vollständig werden zu lassen. Einige Minuten bis mehrere Stunden sind ausreichend.

Die Oxydation kann auch in dem Konzentrierungsbeschickungsbehälter 39 durchgeführt werden. Sauerstoff oder trockene Luft wird über Leitung 39a zugeführt. Sauerstoff kann auch dem Alfin-Bindemittel in Leitung 37 zugesetzt werden, und die Oxydation findet dann im Verlauf des Durchganges in der Leitung und in den Behältern 38 oder 39 statt.

In der Ester-Ausführungsform wird der Polymerisationsbehälterabstrom aus dem letzten Reaktor, während er sich noch bei Reaktionstemperatur befindet, über Leitung 37 zu dem Reaktionsbehälter 38 für den organischen Ester geführt, wo er mit organischem Ester umgesetzt und, wenn notwendig, auch mit Alfin-Bindemittel bis zum gewünschten Nooney-Wert gemischt wird. Organischer Ester wird über Leitung 38a in der erforderlichen Menge zugeführt und die Mischung wird für eine ausreichende Zeitspanne in dem Behälter gehalten, um die Reaktion vollständig werden zu lassen. Eine halbe Stunde bis mehrere Stunden sind ausreichend.

Die Umsetzung mit dem organischen Ester kann auch in dem

F-75

Konzentrierungsbeschickungsbehälter 39 durchgeführt werden. Organischer Ester wird über Leitung 39a zugeführt. Organischer Ester kann auch dem Alfin-Bindemittel in Leitung 37 zugesetzt werden und die Reaktion findet dann im Verlauf des Durchgangs in der Leitung und in den Behältern 38 und/oder 39 statt.

Während des normalen Betriebs, wenn Produkt mit dem geeigneten Mooney-Wert hergestellt wird, gelangt der Strom direkt in den Beschickungsbehälter 39. Mischen bis zum gewünschten Mooney-Wert kann erreicht werden, indem Alfin-Bindemittel aus verschiedenen Lagerungsbehälter in dem Mischbehälter 38 gemischt werden. Beide Behälter 38 und 39 werden unter Kohlendioxidatmosphäre gehalten. Durch darin stattfindendes Rühren und durch Bewegung werden gründliche Mischung und vollständige Carbonylierung sichergestellt. In der Sauerstoff-Ansührungsform werden beide Behälter 38 und 39 unter einer Sauerstoffatmosphäre gehalten. Durch darin stattfindendes Rühren und durch Bewegung werden gründliche Mischung und vollständige Oxydation sichergestellt. In der Ester-Ansührungsform werden beide Behälter 38 und 39 unter einer inerten Atmosphäre gehalten. Durch darin durchgeführtes Rühren und durch Bewegung werden gründliche Mischung und vollständige Alkylierung sichergestellt.

Alfin-Bindemittel mit dem gewünschten Mooney-Wert wird aus den Behältern 38 und 39 über Leitung 34 zu der ersten von drei Verdampfungskonzentrierungsstufen in Zone C ge-

F-75

führt. Ein Erststufenerhitzer 32 ist in der Leitung 34 vorgesehen, für den Fall, daß der Alfin-Bindemittelstrom sich unterhalb der Verdampfungstemperatur befindet. Außerdem kann ein Reserveverdampfungserhitzer, der das gesamte Konzentrierungssystem versagt, in einer Umlaufleitung vorgesehen werden, die mit den Verdampfern verbunden ist.

Das Konzentrierungssystem setzt sich aus drei Verdampfern 35, 35', 35" zusammen und diese werden derart gefahren, daß in den Rohren der Erhitzer 32, 32', 32" keine Verdampfung stattfindet. Dies wird erreicht, indem ein Druck auf dem Austrag der Erhitzer aufrechterhalten wird, der größer ist als der Siedepunkt der Lösung und vorzugsweise höher liegt als die maximale Hauttemperatur der Rohre. Im vorliegenden Fall wird Dampfkondensierung bei einer Temperatur von 177°C angewendet.

Der Abstrom aus dem Erststufenerhitzer befindet sich bei etwa 94 bis 135°C und 3,52 bis 7,73 kg/cm² (50 bis 110 psig) und verdampft in 35 durch Druckerniedrigung auf 0,07 kg/cm² (1 psig). Der Dampfstrom wird durch Leitung 46 abgezogen und der flüssige Strom wird ebenfalls in Leitung 36 abgezogen und dem Einlaß des Zweitstufenerhitzers 32' zugeführt. Das Kautschuk-Bindemittel enthält

F-75

nun beispielsweise 9,8 Gew.-% Alfin-Kautschuk. Es tritt aus dem Erhitzer mit etwa 99 bis 135°C und 5,62 bis 7,03 kg/cm² (80 bis 100 psig) aus und fließt in 35', dem Zweitstufenverdampfungsbehälter, der bei etwa 0,07 kg/cm² (1 psig) gehalten wird. Die Temperatur nach der Verdampfung an diesem Punkt beträgt etwa 66 bis 110°C. Der Dampfstrom wird abgetrennt und über Leitung 46 abgezogen. Die Flüssigkeit aus dem Verdampfungsbehälter 35 enthält beispielsweise etwa 11,5 Gew.-% Alfin-Kautschuk und wird über Leitung 36" abgezogen und dem Drittstufenerhitzer 32" zugeführt. Nach diesen beiden Konzentrierungsstufen ist die Hauptmenge von unumgesetzt gebliebenem Butadien und Isopren als Dampf entfernt.

Der flüssige Abstrom aus dem Drittstufenerhitzer 32" mit etwa 66 bis 135°C und 4,22 bis 7,03 kg/cm² (60 bis 100 psig) fließt zu dem Drittstufenverdampfungs- und Beruhigungsbehälter 35", worin die Flüssigkeit bei Druckverminderung verdampft und der Dampfstrom mit etwa 82 bis 110°C und 0,07 kg/cm² (1 psig) wird über Leitung 46 abgezogen. Dieser Behälter liefert einen Beruhigungsraum für Kautschuk-Bindemittel mit etwa 15 Gew.-% Alfin-Kautschukkonzentration. Das flüssige Bindemittel wird über Leitung 40 abgezogen und dann der ersten Stufe der Krümelbilder 41, 41' zugeführt. Etwa die Hälfte des Gesamtlösungsmittels

F-75

67

Ist bei dieser Stufe durch Verdampfung entfernt und praktisch alles Butadien und Isopren ist zurückgewonnen worden.

Alfin-Bindemittel mit dem gewünschten Mooney-Wert wird über Leitung 40 dem ersten Lösungsmittelstripper oder Krümelbilder 41, 41' zugeführt. Etwa 80 bis 90 % des restlichen Lösungsmittels werden in dem ersten Lösungsmittelstripper entfernt. Der vereinigte Dampfstrom aus den Lösungsmittelstrippern fließt zu einem Reinigungssystem und wird dann zurückgeleitet.

Die Krümelbildung und die Finish-Arbeiten finden in Zone D statt. Diese sind die gleichen, unabhängig davon, ob Isopren- oder Styrolkautschuk hergestellt wird. Nachfolgend wird der Fall des Isopren-Kautschuks beschrieben.

Kautschuk-Bindemittel aus den Verdampfern, das beispielsweise etwa 12 bis 15 Gew.-% Kautschuk enthält, wird kontinuierlich über Leitung 40 zu dem ersten von zwei Lösungsmittelstrippern 41, 41' geführt. Es wird mit heißem umlaufendem Wasser gemischt, das über Leitung 47 eintritt, so daß sich eine Suspension von Alfin-Bindemittel in Wasser ergibt. Beifalls kann eine verdünnte Emulgiermittellösung aus dem Lagerungsbehälter 44 über Leitung 45 zugegeben werden. Die sich ergebende Mischung tritt in den

F-75

ersten Lösungsmittelstripper 41 ein, einen Behälter, der mit einem Rührer und mit einer Überkopf-Sammelleitung 42 ausgerüstet ist, die zu einem Kühler führt. Das Wasser ist heiß genug, um einen Teil des Lösungsmittels zu verdampfen. Wasserdampf und Lösungsmitteldämpfe aus 41' werden über Leitung 49c zur Durchführung einer Wasserdampfdestillation und zur Erhitzung der Mischung auf eine Temperatur von etwa 50 bis etwa 130°C eingeführt, während die Mischung gerührt wird. Lösungsmitteldämpfe entweichen über Leitung 42. Es ergibt sich eine Aufschlammung von Alfin-Kautschukkrümeln und die Kautschukaufschlammung wird von unten entfernt und über Leitung 48 zu dem Zweitstufenlösungsmittelstripper 41' geführt, der der ersten Stufe gleich ist. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird in der ersten Stufe entfernt und der in die zweite Stufe eintretende Kautschuk hat beispielsweise einen Lösungsmittelgehalt in der Größenordnung von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Alfin-Kautschukgehalt.

Stripper 41' arbeitet bei einer Temperatur von etwa 100°C. Wasserdampf wird auch direkt in diesen Behälter über die Leitungen 49a und b eingeführt. Eine wässrige Aufschlammung von Alfin-Kautschuk mit Kautschuk in der Größenordnung von 2 bis 6 Gew.-% wird über Leitung 50 abgezogen. Der Lösungsmittelgehalt des Kautschuks an diesem Punkt.

P-75

liegt in der Größenordnung von 1 Gew.-%, bezogen auf den Alfin-Kautschuk.

Der Produktdampfstrom in Leitung 42 enthält im wesentlichen alle anwesenden Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Kautschuks. Ausserdem enthält er Propylen, das durch Zersetzung des Katalysators mit Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd gebildet worden ist. Er enthält auch Isopropanol, gebildet durch Hydrolyse des Natriumisopropylats, allein mit etwaigem überschüssigem Kohlendioxyd. Bei der Ester-Ausführungsform enthält Leitung 42 auch etwaigen überschüssigen flüchtigen organischen Ester. Natürlich ist bei der Sauerstoff- oder Ester-Ausführungsform kein Kohlendioxyd anwesend. Die Kautschukkrümel enthalten kleine Mengen des Moderators Dihydronaphthalin, Styrol (wenn es anwesend war) und eine kleine Menge Lösungsmittel. Die Lösungsmittelmenge in den Krümeln soll bei dieser Stufe durch geeignete Einstellung der Dampfstrippbedingungen minimal gehalten werden.

Die Aufschlämmung aus Leitung 50 tritt in einen Separator 51 ein, der mit einem mechanischen Abstreifer 52 ausgerüstet ist, so daß auf der Oberfläche dieses Behälters schwimmende Kautschukkrümel abgestreift werden können. Das Wasser in dem unteren Teil dieses Behälters, das rela-

F-75

tiv frei von Kautschukkrümeln ist, wird über die Leitungen 53, 54, 47 zum Stripper 41 zurückgeleitet. Ausserdem wird zur Verhinderung der Ansammlung von Salzen ein Teil weggeleitet, und durch frisches Wasser ersetzt, das bei Leitung 54 eintritt. Bei der Ester-Ausführungsform enthält der Abstrom Säuresalze.

Die Kautschukkrümel, die in Form von kleinen Teilchen vorliegen, beträchtliches Wasser enthalten und abgestreift worden sind, gelangen über eine Rutsche 56 in einen Siebseparator 55 zur Entwässerung. In der Rutsche werden die Kautschukkrümel mit einem Strom von kaltem Wasser in Berührung gebracht, der die Krümel abkühlt. Der Abfluß aus dem Sieb besteht im wesentlichen aus Wasser, das eine kleine Menge an Kautschukfeinstoffen enthält, und wird abgezogen und zu einem zweiten Feinstoffabsitzer 58 geleitet. Die Kautschukkrümel werden aus dem oberen Teil dieses Behälters überfließen gelassen und gelangen über Leitung 59 zurück zu dem Siebseparator 55. Der Abfluß besteht aus Wasser, das gelöste Salze enthält, und wird weggeleitet. Bei der Ester-Ausführungsform sind diese Säuresalze.

Die aus dem Separator 55 ausgetragenen Alfin-Kautschukkrümel werden durch die Fördereinrichtung 60 einer Austreibeinrichtung 61 zugeführt. Die Austreibeinrichtung

vermindert mittels Schneckenkompression den Wassergehalt auf etwa 9 Gew.-%. Das aus der Austreibeinrichtung austretende Wasser wird über Leitung 62 zu dem Feinstoffabsitzer 58 zurückgeleitet. Der Kautschuk aus der Austreibeinrichtung gelangt durch Leitung 63 und tritt in einen Expander 64 ein. Hier wird der Kautschuk mittels Kompression und Heizmantel erhitzt, so daß beim Austreten Wasser als Dampf und Lösungsmittel abdampfen. Ein Heißluftspülstrom wird von den Gebläsen 65 geliefert, um Wasserdampf und etwaiges Lösungsmittel wegzuführen und Kondensation in den Krümeln zu verhindern. Der an diesem Punkt in Form von Krümeln vorliegende Alfin-Kautschuk wird zu einer Krümelbeförderungseinrichtung und einem Kühler 66 befördert und danach zu einer Verpackungsstelle 67 geführt, wo er in Form von Ballen mit 34 kg (75 pounds) verpackt werden kann. Diese werden über die Fördereinrichtung 69 zur Lagerung transportiert. Das Lösungsmittel und andere flüchtige Stoffe, die bei dem Expander entfernt werden, werden abströmen gelassen.

Das in Zone E gezeigte Lösungsmittelrückgewinnungs- und Reinigungssystem ist dazu bestimmt

- (1) Lösungsmittel und gegebenenfalls Monomeres zurückzugewinnen und

(2) das System von im wesentlichen dem gesamten Alkohol und einem Teil des Butans und Propylens zu befreien.

In der Sauerstoff-Ausführungsform werden flüchtigere Substanzen ebenfalls hier gewonnen. In der Ester-Ausführungsform dient diese Stufe ebenfalls dazu, schwersiedende Fraktionen zu entfernen, beispielsweise substituierte Acetylene, substituiertes Cyclopentadien und etwaigen unumgesetzten flüchtigen organischen Ester.

Die Lösungsmittel- und Monomerendämpfe in Leitung 46 werden in dem Kühler 75 kondensiert und ein Teil des Butans und Propylens destilliert zusammen mit etwas Butadien in dem Turm 76 für leichtsiedende Fraktionen und wird als Überkopfstrom über Leitung 77 entfernt. Die trockenen flüssigen Bodensstoffe, die aus Lösungsmittel und der Hauptmenge der Monomeren bestehen, werden über Leitung 30 zur Lösungsmittellagerung 73 und dann über Leitung 74 zu den Polymerisationsbehältern zurückgeleitet.

Feuchte Lösungsmitteldämpfe in Leitung 42 werden zusammen mit Isopropanol und Propylen in Kühler 80 kondensiert, in der Dekantiereinrichtung 81 dekantiert und die alkoholische Wasserschicht wird am Boden der Dekantiereinrichtung über Leitung 82 entfernt. Die feuchte flüssige Kohlenwas-

1800935

F-75

73

serstoffschicht wird dem Butylenentfernungsturm 83 zugeführt, wo Propylen, Wasser und verbliebenes Isopropanol über Kopf in Leitung 84 durch Destillation entfernt werden. Die Bodensstoffe werden über Leitung 85 zu einem Turm 86 für schwersiedende Fraktionen geführt, worin feuchtes gereinigtes Lösungsmittel über Kopf in Leitung 87 abgenommen und über Trockner 71 und Leitung 30 in das Verfahren zurückgeleitet wird. Die Bodensstoffe und die schwersiedenden Fraktionen (und in der Ester-Ausführungsform noch die substituierten Acetylene, substituiertes Cyclopentadien und unumgesetzter Ester) werden verworfen. Wenn Styrol anwesend ist, kann es aus den schwersiedenden Fraktionen zurückgewonnen werden.

Nachfolgend wird das kontinuierliche System von Figur 2 beschrieben.

Figur 2 zeigt ein modifiziertes System, worin der Verdampfungsschritt weggelassen ist.

Die Synthese des Alfin-Katalysators findet in diesem System in Zone A statt. Das gezeigte Verfahren verwendet Natrium, das als Dispersion in einem flüssigen Verdünnungsmittel mit einer Natriumkonzentration von 25 bis 50 Gew.-% bereitgestellt wird. Das geschmolzene Natrium wird über Pum-

F-75

pe 101 zu dem Lagerungsbehälter 102 geführt, wo es unter Stickstoff gelagert wird. Verdünnungsmittel tritt über Leitung 103 und Natrium (geschmolzen) tritt über Leitung 104 in den Mischbehälter 105 ein, wonach es über Leitung 107 zur Verminderung der Teilchengröße des Natriums zu einem Gaulin-Mahlwerk 108 und dann über Leitung 109 zurück zu dem Mischbehälter zirkuliert wird, um eine innige Dispersion von Natrium mit einer Teilchengröße unter 10μ Durchmesser in dem Verdünnungsmittel zu schaffen. Die fertige Dispersion wird kontinuierlich über Leitung 110 zu einem von zwei Lagerungsbehältern 111, 112 geführt, die mit Rührern ausgerüstet sind, um die Gleichmäßigkeit zu bewahren.

Zur Herstellung des Alfin-Katalysators wird chargenweise gearbeitet. Verdünnungsmittel aus Lagerungsbehälter 114 wird über Leitung 115 zu dem Katalysatorsynthesereaktor 116 geführt, einem gerührten Behälter, der mit Kühlmöglichkeiten versehen ist. Natriumdispersion wird über Leitung 115 aus den Behältern 111 oder 112 zugeführt und Isopropanol wird allmählich aus dem Lagerungsbehälter 117 über Leitung 118 unter Rühren und Kühlen bei einer Temperatur von etwa 0 bis 30°C zugeführt. Da die Reaktion exotherm ist, geschieht die Alkoholzugabe langsam. Auf diese Weise wird ein Drittel des Natriums in Natriumisopropylat umge-

P-75

75

wandelt. Die Zugabe von Butylchlorid aus dem Lagerungsbehälter 119 über Leitung 118 wandelt dann die Hauptmenge des restlichen Natriums in den Behälter 116 in äquimolare Mengen von Natriumbutyl und Natriumchlorid um. Dies ist ebenfalls eine exotherme Reaktion und es ist Kühlung erforderlich. Die Temperatur wird innerhalb des Bereiches von etwa 0 bis etwa 80°C gehalten.

Nach Beendigung der Zugabe von Butylchlorid wird die Reaktion unter Rühren bis zur Vollständigkeit fortschreiten gelassen. Propylen aus dem Lagerungsbehälter 120 wird dann direkt über Leitung 118 zu dem flüssigen Inhalt des Behälters gegeben. Diese Zugabe wandelt Natriumbutyl in Natriumallyl um, wobei Butan als Nebenprodukt gebildet wird. An diesem Punkt wird sehr wenig Wärme entwickelt und der Reaktor wird unter dem Druck der Propylenlösung gehalten. Der Druck soll bei diesem Punkt unter $2,81 \text{ kg/cm}^2$ (40 psig) liegen. Der Inhalt des Reaktors wird mehrere Stunden bei dieser Temperatur gehalten und der Druck wird dann durch Ventilieren auf Atmosphärendruck verringert. Butan und überschüssiges Propylen können durch Erhitzen teilweise entfernt werden. Der Inhalt wird dann in einen von zwei Reaktorlagerungsbehältern 121, 122 überführt. Jeder Lagerungsbehälter enthält ungefähr die Katalysatoraktivierung, die einen Tag bei der Verwendung in dem erfin-

zungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren.

Die Katalysatorherstellung kann in eine kontinuierliche Arbeitsweise überführt werden, indem drei Katalysatorreaktoren in Reihe vorgesehen werden, worin jeder Schritt der Katalysatorherstellung nacheinander durchgeführt wird.

Die Katalysatorsuspension wird den Polymerisationsbehältern kontinuierlich aus einem der Behälter 121, 122 über Leitung 123 zugeführt. Die Behälter sind mit Rührern ausgerüstet, um Absitzen der Feststoffe zu vermeiden.

Das Alfin-Monomerenpolymerisationsverfahren findet in Zone B statt. Das Verfahren wird nachfolgend für die Herstellung eines Butadien/Isopren-Kautschuks beschrieben. Die Monomerenbeschickung wird für die Verwendung in der Polymerisation vorbereitet, indem Wasser und etwaiger Inhibitor in den Strippern 124, 126 aus Butadien und Isopren entfernt werden, da diese Substanzen den Katalysator zerstören. Die Herstellung eines Butadien/Styrol-Kautschuks geschieht ebenso, mit der Ausnahme, daß nur das Butadien getrocknet wird. Die trockenen Monomeren werden über die Leitungen 125, 133 zu dem ersten Poly-

F-75

merisationsreaktor 131 geführt. Trockener Moderator lagert im Tank 127.

Normalerweise werden mehrere Polymerisationsreaktoren 131, in Reihe geschaltet, verwendet, im vorliegenden Fall drei. Diese sind jeweils ummantelt und enthalten Kühlschlangen. Das Kühlmittel ist Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit. Die Reaktionstemperatur liegt innerhalb des Bereiches von etwa 38 bis 94°C. Alle Polymerisationsbehälter werden voll mit Flüssigkeit gefahren.

Der maximale Polymerisationsdruck ist der, der erforderlich ist, um ausreichende Druckbeherrschung im Fall eines Zusammenbruchs und ausreichenden Druck für den Fluß des Reaktorabstromes zu den Alfin-Bindemittelmischungs- und -beschickungsbehältern sicherzustellen.

Die Polymerisation wird durchgeführt, indem Umlaufstrom 130, der im wesentlichen aus Isooctan und etwas zurückgeleiteten Buten und Butadien besteht, zu dem ersten von drei Polymerisationsreaktoren 131, 131' (es sind nur zwei gezeigt) geleitet wird. Trockener Moderator aus Behälter 127 und frisches trockenes Monomeres über Leitung 133 werden mit dem Umlauf in den gewünschten Verhältnissen gemischt und zusammen zu dem Polymerisationsbehälter ge-

F-75

führt. Katalysator wird getrennt durch Leitung 123 eingeführt. Da die Reaktion exotherm ist, muß Wärme entfernt werden.

Der Polymerisationsbehälterabstrom aus dem letzten Reaktor 131 fließt, während er noch bei Reaktionstemperatur ist, über Leitung 137 entweder zu dem Alfin-Bindemittelmischungsbehälter 138 oder zu dem Konzentrierungsbeschickungsbehälter 139.

Während des normalen Betriebs, wenn Produkt mit dem geeigneten Mooney-Wert hergestellt wird, gelangt der Strom direkt zu dem Beschickungsbehälter 139. Mischen auf den gewünschten Mooney-Wert kann erreicht werden, indem Alfin-Bindemittel aus verschiedenen Lagerungsbehältern in dem Mischbehälter 138 gemischt werden.

Das "Reinigungsmaterial" wird in jedem der Behälter 138 und 139 vorgesehen. Das Reinigungsmaterial wird über die Leitungen 138a und 139a zugeführt. Natürlich besteht das Reinigungsmaterial in den verschiedenen Ausführungsformen aus Kohlendioxyd (CO_2 -Ausführungsform), Sauerstoff (Sauerstoff-Ausführungsform) oder organischem Ester (Ester-Ausführungsform). Diese Ausführungsformen werden nachfolgend beschrieben.

F-75

79

In der Kohlendioxyd-Ausführungsform wird die Carbonylierung bei dieser Temperatur in beiden Behältern 138 und 139 durchgeführt. Kohlendioxyd wird über die Leitungen 138a und 139a zugeführt und beide Behälter werden unter einer Kohlendioxydatmosphäre gehalten, wobei zur Sicherung einer vollständigen Carbonylierung gründlich gemischt wird.

In der Sauerstoff-Ausführungsform wird die Oxydation bei dieser Temperatur in beiden Behältern 138 und 139 durchgeführt. Sauerstoff wird über die Leitungen 138a und 139a zugeführt und beide Behälter werden unter einer Sauerstoffatmosphäre gehalten, wobei zur Sicherstellung von vollständiger Oxydation gründlich gemischt wird.

In der Ester-Ausführungsform wird die Umsetzung mit dem organischen Ester bei dieser Temperatur in beiden Behältern 138 und 139 durchgeführt. Organischer Ester wird über die Leitungen 138a und 139a zugeführt und beide Behälter werden unter einer inerten Atmosphäre gehalten, wobei zur Sicherstellung von vollständiger Umsetzung gründlich gemischt wird.

Alfin-Bindemittel mit dem gewünschten Mooney-Wert wird über Leitung 140 zu dem ersten der Lösungsmittelstripper oder Krümelbilder 141, 141' geleitet. Etwa 95 % des Ge-

samtlösungsmittels werden in dem ersten Lösungsmittelstripper entfernt und praktisch alles restliche unumgesetzte Butadien und Isopren wird gewonnen. Der vereinigte Dampfstrom aus den Lösungsmittelstrippern fließt zu einem Kühler und zu einem Reinigungssystem in Zone D und das Lösungsmittel wird zurückgeleitet.

Die Krümelbildung und die Finish-Arbeitsgänge finden in Zone C statt. Diese sind gleich, unabhängig davon, ob ein Isopren- oder Styrol-Kautschuk hergestellt wird. Der Fall des Isopren-Kautschuks wird nachfolgend beschrieben.

Kautschuk-Bindemittel, das beispielsweise etwa 8 bis 25 Gew.-% Kautschuk enthält, wird kontinuierlich dem ersten von zwei Lösungsmittelstrippern 141, 141' zugeführt. Es wird mit heißem zurückgeleitetem Wasser gemischt, das über Leitung 147 eintritt, so daß sich eine Suspension von Alfin-Bindemittel in Wasser ergibt, wobei die aus der Carboxylierung vorhandenen Säuresalze in das Wasser extrahiert werden. In der Sauerstoff-Ausführungsform ergibt sich eine Suspension von Alfin-Bindemittel in Wasser, wobei etwaige aus der Oxydierung vorhandene oxydierte Salze in das Wasser extrahiert werden. In der Ester-Ausführungsform ergibt sich eine Suspension von Alfin-Bindemittel in Wasser, wobei die aus der Umsetzung mit dem organi-

F-75

81

schen Ester vorhandenen Säuresalze in das Wasser extrahiert werden. Gewünschtenfalls kann eine verdünnte Emulgiermittellösung aus dem Lagerbehälter 144 über Leitung 145 zugegeben werden. Die sich ergebende Mischung tritt in den Lösungsmittelstripper 141 ein, einen Behälter, der mit einem Rührer und einer Überkopfsammelleitung 142 ausgerüstet ist, die zu einem Kühler 143 führt. Das Wasser ist heiß genug, um einen Teil des Lösungsmittels zu verdampfen. Wasserdampf und Lösungsmitteldämpfe werden aus 141' über Leitung 149c eingeführt, um eine Wasserdampfdestillation zu bewirken und um die Mischung auf eine Temperatur von etwa 96°C zu erhitzen, während die Mischung gerührt wird. Lösungsmitteldämpfe entweichen über Leitung 142. Es ergibt sich eine Aufschlammung von Alfin-Kautschukkrümel und die Kautschukaufschlammung wird unten über Leitung 148 entfernt und zu dem Zweitstufen-Lösungsmittelstripper 141' geführt, der der ersten Stufe gleich ist. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird in der ersten Stufe entfernt und der in die zweite Stufe eintretende Kautschuk hat beispielsweise einen Lösungsmittelgehalt in der Größenordnung von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Alfin-Kautschukgehalt.

Der Produktdampfstrom in Leitung 142 enthält im wesentlichen alle anwesenden Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme der Acetylene, Cyclopentadien und Kautschuk. Sowohl in der

Sauerstoff- als auch in der Ester-Ausführungsform enthält der Produktdampfstrom in Leitung 142 im wesentlichen alle anwesenden restlichen flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Ausserdem enthält er Propylen, das durch Zersetzung des Katalysators mit Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd gebildet wurde, sowie Isopropanol, das durch Hydrolyse des Natriumisopropylats gebildet worden ist, zusammen mit einem etwaigen Überschuß an verwendetem Kohlendioxyd. In der Ester-Ausführungsform ist auch ein etwaiger Überschuß an verwendetem organischem Ester anwesend. Natürlich ist in den Sauerstoff- oder Ester-Ausführungsformen kein Kohlendioxyd vorhanden. Die Kautschukkrümel enthalten kleine Mengen des Moderators Dihydronaphthalin, Styrol (wenn verwendet) und kleine Mengen Lösungsmittel. In der Ester-Ausführungsform kann er auch eine Spur eines etwaigen nicht-flüchtigen organischen Esters enthalten. Die Lösungsmittelmenge in den Krümeln soll bei dieser Stufe durch geeignete Einstellung der Dampfstrippbedingungen minimal gehalten werden.

Die Aufschlammung aus Leitung 150 tritt in einen Separator 151 ein, der mit einem mechanischen Abstreifer 152 ausgerüstet ist, so daß auf der Oberfläche dieses Behälters schwimmende Kautschukkrümel abgestreift werden können. Das Wasser in dem unteren Teil dieses Behälters,

F-75

das relativ frei von Kautschukkrümeln ist, wird über Leitung 147 zum Stripper 141 zurückgeleitet. Ausserdem wird zur Verhinderung der Ansammlung von Salzen ein Teil abgeleitet und durch frisches Wasser ersetzt, das bei Leitung 154 eintritt.

Die Kautschukkrümel, die in Form von kleinen Teilchen vorliegen und beträchtlich Wasser enthalten, die abgestreift worden sind, treten über eine Rutsche 156 in einen Siebseparator 155 zur Entwässerung ein. In der Rutsche werden die Kautschukkrümel mit einem Kaltwasserstrom kontaktiert, der die Krümel kühlt. Der Abfluß aus dem Sieb besteht im wesentlichen aus Wasser, das eine kleine Menge Kautschukfeinstoffe enthält, und wird abgezogen und zu einem nachfolgenden Feinstoffabsitzer 158 gepumpt. Die Kautschukkrümel werden aus dem oberen Teil dieses Behälters überfließen gelassen und über Leitung 159 zurück zum Siebseparator 155 geleitet. Der Abfluß besteht aus Wasser, das gelöste Salze enthält, und wird weggeleitet.

Die aus dem Separator 155 ausgetragenen Alfin-Kautschukkrümel werden durch Förderer 160 zu einer Austreibeinrichtung 161 geführt. Die Austreibeinrichtung verringert mittels Schneckenkompression den Wassergehalt auf etwa 9 Gew.-%. Der aus der Austreibeinrichtung austretende Was-

ser wird über Leitung 162 zu dem Feinstoffabsitzer 158 zurückgeführt. Der Kautschuk aus der Austreibeinrichtung gelangt durch Leitung 163 und tritt in einen Expander 164 ein. Hier wird der Kautschuk mittels Kompression und Heizmantel erhitzt, so daß beim Austreten Wasser als Dampf und Lösungsmittel abdampfen. Ein Heißluft-Spülungsstrom zur Wegführung von Wasserdämpfen und etwaigem Lösungsmittel, um eine Kondensation in den Krümeln zu verhindern, wird durch die Gebläse 165 erzeugt. Der an dieser Stelle in Form von Krümeln vorliegende Alfin-Kautschuk wird zu einem Krümelförderer und Kühler 166 und anschließend zu einer Verpackungsstelle 167 geführt, wo er in Form von Ballen mit 34 kg (75 pound) verpackt werden kann. Diese werden über den Förderer 169 zur Lagerung transportiert. Das Lösungsmittel und andere flüchtige Stoffe, die bei dem Expander entfernt werden, werden abströmen gelassen.

Das in Zone D der Kohlendioxyd-Ausführungsform gezeigte Lösungsmittelrückgewinnungs- und -reinigungssystem ist dazu bestimmt,

- (1) Lösungsmittel und gegebenenfalls Monomeres zurückzugewinnen und
- (2) das System von im wesentlichen dem gesamten Alkohol und einem Teil des Butans und Propylens zu befreien.

In der Sauerstoff-Ausführungsform werden dabei auch flüchtigere Substanzen entfernt. In der Ester-Ausführungsform werden zusätzlich zu (1) im wesentlichen der gesamte Alkohol und ein Teil des Butans und Propylens, die aus der Hydrolyse resultieren, entfernt. Auch schwersiedende Fraktionen, wie substituierte Acetylene und Cyclopentadiene, und etwaiger flüchtiger unumgesetzter organischer Ester werden entfernt.

Die feuchten Lösungsmitteldämpfe in Leitung 142 werden in dem Kühler 143 kondensiert, und zu einer Dekantiereinrichtung 170 strömen gelassen, aus dem die Alkohol-Wasserschicht am Boden über Leitung 171 entfernt wird, und die obere organische Schicht wird über Leitung 174 einem Fraktionierturm 175 zugeführt, wo alles außer ein kleiner Teil des Lösungsmittels und schwersiedende Fraktionen überkopf über Leitung 176 abgenommen wird. Der Überkopfstrom wird im Kühler 177 kondensiert und zur Dekantiereinrichtung 178 geführt, wo die Wasserschicht durch Dekantieren zusammen mit der Hauptmenge des Alkohols, die in dem Wasser gelöst ist, entfernt wird. Die organische Schicht, die aus Lösungsmittel, unumgesetztem Monomeren, Propylen, Butan und etwas Alkohol zusammen mit einer kleinen Menge CO_2 in der CO_2 -Ausführungsform besteht, wird zum Waschturm 179 geführt und mit alkalischem Wasser gewaschen,

um in der CO_2 -Ausführungsform CO_2 und Isopropanol zu entfernen, die getrennt werden, und die Bodenwasserschicht wird weggeleitet. In der CO_2 -Ausführungsform enthalten die Bodensätze aus dem Turm 179 somit Wasser, Alkohol und Na_2CO_3 . In der Ester- oder Sauerstoff-Ausführungsform liegt kein CO_2 vor. In der Sauerstoff-Ausführungsform enthalten die Bodensätze aus Turm 179 Wasser, Alkohol und Alkali und in der Ester-Ausführungsform enthalten die Bodensätze Wasser, Alkohol und Säuresalze. Die organische Schicht nach dem Abdekantieren des Wassers besteht aus Buten, Propylen und flüchtigen Monomeren. Sie wird über Leitung 180 zu dem Turm 181 geführt. In der Kohlendioxyd- und Sauerstoff-Ausführungsform besteht der Überkopfstrom aus Monomeren, Butan und Propylen. In der Ester-Ausführungsform ist auch etwas Wasser anwesend. Ein Teil davon wird weggeleitet und der Rest wird über Leitung 182 zu Trockner 183 und dann zu Leitung 130 und zu Lösungsmittelagerung 173 zurückgeführt. Die flüssigen Bodensätze aus Turm 181 sind Monomeres und Lösungsmittel in den Kohlendioxyd- und Sauerstoff-Ausführungsformen und werden über Leitung 182 direkt zu Leitung 130 zurückgeleitet. In der Ester-Ausführungsform sind die Bodensätze trockenes Lösungsmittel mit einer Spur Monomeren.

Die Bodensätze aus dem Turm 175 werden über Leitung 184

P-75

87

zu einer anderen Destillationskolonne 185 geführt, wo reines Lösungsmittel über Kopf über Leitung 186 abgenommen, in Kühler 188 kondensiert und über Leitung 182 zum Trockner 183 zurückgeleitet wird. Die schweren Fraktionen in den CO_2 - und Sauerstoff-Ausführungsformen werden zusammen mit etwaigem niedrigem Polymerisat vom Boden über Leitung 187 abgesogen und verworfen. In der Ester-Ausführungsform werden die schweren Fraktionen zusammen mit etwaigem niedrigem Polymerisat und substituierten Acetylenen, Verunreinigungen, substituierten Cyclopentadien und etwaigem unangewandtem organischen Ester vom Boden über Leitung 187 abgesogen und verworfen.

Wenn vorhanden, kann Styrol aus den schweren Fraktionen durch Destillation gewonnen werden.

Die beschriebene Anlage kann zur Herstellung jedes Alfin-Kautschuktyps bestimmt werden, beispielsweise zur Herstellung eines Butadien/Isopren-Mischpolymerisats oder eines Butadien/Styrol-Mischpolymerisats. Das Butadien/Isopren-Mischpolymerisat kann aus etwa 80 Gew.-% Butadien und 20 Gew.-% Isopren bestehen. Der Styrolkautschuk kann aus etwa 85 Gew.-% Butadien und 15 Gew.-% Styrol bestehen. Der Kautschuk hat einen Mooney-Bereich von 30 bis 110.

Nachfolgend wird das kontinuierliche System von Figur 3 beschrieben.

In der Vorrichtung gemäß Figur 3 wird Alfin-Katalysator in Form einer Lösungsmittelaufschlämmung, beispielsweise einer Isooctanaufschlämmung, aus dem Katalysatorbeschickungsbehälter 210 durch Pumpe 212 und Leitung 214 zu einer Stelle unter der Flüssigkeitsoberfläche im Reaktor 216 geführt, der der erste einer Gruppe von vier Reaktoren 216, 227, 228 ist, die jeweils mit einem Rührer 217 ausgerüstet sind. Gleichzeitig mit der Zugabe des Katalysators zum Reaktor 216 wird Butadien aus Behälter 211 durch einen Molekularsiebtrockner 213 destilliert und dann in Kühler 215 kondensiert und in die Leitung 218 gebracht, die zu dem Mischbehälter 219 führt. Gleichzeitig mit dieser Zugabe werden in den Mischbehälter 219 auch ein Molekulargewichtamoderator, beispielsweise 1,4-Dihydronaphthalin, aus dem Beschickungsbehälter 220 durch Leitung 221, Isopren oder Styrol aus dem Beschickungsbehälter 230 durch Leitung 232 und Isooctanlösungsmittel aus Behälter 222 über Trockner 223 durch Leitung 234 eingeführt. Im Fall von allen Beschickungen für Behälter 219 sind in den Beschickungsleitungen Rotameter 224 vorgesehen, um die Beschickungsgeschwindigkeit jeder Komponente zu regulieren, wodurch das Monomerenverhältnis, das

Molekulargewicht des gebildeten Polymerisats und die Polymerisationskonzentration in der Lösung einstellbar werden.

Bezugszeichen 240 verweist auf einen Mantel, der jeden Reaktor umgibt, durch den Wasser oder ein anderes Kühlmittel zirkuliert werden kann, um die Reaktionstemperatur beizubehalten, vorzugsweise bei etwa 49 bis etwa 83°C, wenn auch höhere oder niedrigere Temperaturen, beispielsweise 5 bis 94°C, verwendet werden können.

Die Reaktionsmischung, die sich aus Lösungsmittel (Isooctan), unumgesetzten Monomeren und Moderator zusammensetzt, wird durch die Wirkung der Schwerkraft aus dem Behälter 219 durch die Überflußleitung 242 zu dem ersten Reaktor 216 geführt, wo Katalysator zugegeben wird, und die Polymerisation beginnt. Die Reaktionsmischung gelangt durch die Überflußleitung 248 zu einem zweiten Reaktor 226, dann über Leitung 249 zu dem dritten Reaktor 227 und schließlich über Leitung 250 zu dem vierten Reaktor 228. Es werden hier vier Reaktoren verwendet, um eine ausreichende Verweilzeit für das Polymerisationsverfahren und eine Regelung der während der Reaktion freigesetzten Wärme zu ergeben. Die ersten drei Reaktoren werden voll mit Flüssigkeit gefahren.

Gewünschtenfalls kann das Verfahren in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden, der so ausgelegt ist, daß sich die gewünschte Verweilzeit ergibt, wenn es auch für zu bevorzugen gehalten wird, mindestens zwei Reaktoren zu verwenden, um für wirksame Wärmeentfernung zu sorgen, vollständigere Umsetzung zu erlauben und die Notwendigkeit der Zurückgewinnung von unumgesetzten Monomeren zu vermeiden.

Die Rührer 217 sind vorzugsweise vom Turbinentyp mit variabler Geschwindigkeit, wobei die Geschwindigkeit eingestellt werden kann, um gute Rührung in Übereinstimmung mit der Viskosität des Polymerisats zu ergeben.

Die Verweilzeit in den vier gezeigten Reaktoren kann in Abhängigkeit von der Natur des gewünschten Polymerisats beträchtlich variieren. In vielen Fällen ist gefunden worden, daß eine Verweilzeit in jedem Reaktor von 30 Minuten bis zu 1 Stunde völlig geeignet ist, wenn auch die Verweilzeit auf 6 bis 8 Stunden pro Reaktor ausgedehnt werden kann.

Wie nachfolgend beschrieben, wird Alfin-Polymerisatlösung, die sich noch bei Reaktionstemperatur befindet, vom Boden des letzten Reaktors 228 abgezogen und durch Leitung 256 in einen von zwei Behandlungsbehältern 257 ein-

P-75

91

gespeist. An diesem Punkt wird über Leitung 258 das "Reinigungs"-Material zugeführt, das in einer Ausführungsform Kohlendioxyd, in einer zweiten Ausführungsform Sauerstoff und in einer dritten Ausführungsform ein organischer Ester ist. Nachfolgend werden die erwähnten drei speziellen Ausführungsformen im einzelnen veranschaulicht. Natürlich werden die Behälter 257 bei Verwendung von Kohlendioxyd als Carbonylierungsbehälter, bei Verwendung von Sauerstoff als Oxydationsbehälter und bei Verwendung des organischen Esters als Alkylierungsbehälter bezeichnet.

In der CO_2 -Ausführungsform wird Alfin-Polymerisatlösung, die sich noch bei Reaktionstemperatur befindet, vom Boden des letzten Reaktors 228 abgezogen und durch Pumpe 254, die durch einen (nicht gezeigten) Motor mit variabler Geschwindigkeit angetrieben wird, durch Leitung 256 in einen von zwei Carbonylierungsbehältern 257 eingespeist. Kohlendioxyd wird über Leitung 258 zugeführt und mit der Reaktionsmischung gründlich gemischt, wobei eine Verweilzeit von einigen Minuten bis zu 3 Stunden bei der Durchleitung durch den Tank vorgesehen ist. Dies erlaubt das Fortschreiten der Carbonylierung bis zur Vollständigkeit. Die carbonylierte Reaktionsmischung wird dann gewaschen, um sich ergebende Säuresalze und andere wasserlösliche Verunreinigungen, wie Fettsäurealkohol und andere Salze, zu

- 91 -

909820/1227

BAD ORIGINAL

A-75

92

entfernen.

Alfin-Polymerisatlösung, die sich noch bei Reaktions-
temperatur befindet, wird vom Boden des letzten Reaktors
228 abgezogen und durch Pumpe 254, die durch einen (nicht
gezeigten) Motor mit variabler Geschwindigkeit angetrie-
ben ist, durch Leitung 256 in einen von zwei Oxydations-
behältern 257 eingespeist. Sauerstoff wird über Leitung
258 zugegeben und gründlich mit der Reaktionsmischung ge-
mischt, wobei eine Verweilzeit von einigen Minuten bis zu
3 Stunden bei der Durchleitung durch den Behälter vorge-
sehen ist. Dies erlaubt das Fortschreiten der Oxydation
bis zur Vollständigkeit. Die oxydierte Reaktionsmischung
wird dann gewaschen, um alle sich ergebenden oxydierten
Salze und andere wasserlösliche Verunreinigungen, wie
Katalysatoralkohol, und andere Salze zu entfernen.

Alfin-Polymerisatlösung, die sich noch bei Reaktions-
temperatur befindet, wird von dem Boden des letzten Reak-
tors 228 abgezogen und durch Pumpe 254, die durch einen
(nicht gezeigten) Motor mit variabler Geschwindigkeit an-
getrieben wird, durch Leitung 256 in einen von zwei Alky-
lierungsbehältern 257 eingespeist. Organischer Ester
wird über Leitung 258 zugeführt und mit der Reaktions-
mischung gründlich gemischt, wobei eine Verweilzeit von

F-75

93

1/2 Stunde bis 3 Stunden bei der Durchleitung durch den Tank vorgesehen wird. Dies erlaubt das Fortschreiten der Reaktion mit dem organischen Ester bis zur Vollständigkeit. Die Reaktionsmischung wird dann gewaschen, um die sich ergebenden Säuresalze und andere wasserlösliche Verunreinigungen, wie Katalysatoralkohol und andere Salze zu entfernen.

In der CO_2 -Ausführungsform gelangt die carbonylierte Mischung (in der Sauerstoff-Ausführungsform die oxydierte Mischung bzw. in der Ester-Ausführungsform die Reaktionsmischung) über Leitung 259 zu der Zentrifugalwaschpumpe 262, die für den Waschvorgang verwendet wird. Zur Entfernung von wasserlöslichen Salzen, Isopropanol und anderen Verunreinigungen aus der Polymerisatlösung verwendetes Wasser wird durch Leitung 261 und einen Wärmeaustauscher 260 zu Leitung 259 geführt, aus der es zusammen mit Polymerisatlösung aus den Reaktoren in die Zentrifugalwaschpumpe 262 eintritt. Die Temperatur des Wassers und der organischen Ströme kann in einem beträchtlichen Bereich variieren, beispielsweise von 0°C bis zum Siedepunkt der Mischung, was abhängt vom Systemdruck. Eine Systemtemperatur von 49 bis 56°C ist jedoch bevorzugt. In der Zentrifugalwaschpumpe 262 wird eine zeitweilige Emulsion des Wassers und der organischen Phasen gebildet und dann

F-75

94

durch Leitung 264 zu einer Dekantiereinrichtung 266 geleitet, wo die schwerere Wasserphase, die die wasserlöslichen Salze, Isopropanol und andere Verunreinigungen enthält, durch Leitung 268 ausgetragen und verworfen wird, während die leichtere organische Phase, die das salzfreie Produkt enthält, durch Leitung 270 zu einem von zwei Produktlösungsberuhigungsbehältern 272 ausgetragen wird. In der Ester-Ausführungsform sind natürlich in dem Austrag aus Leitung 268 kanstische Säuresalze vorhanden. Dieser Waschvorgang der organischen Phase mit Wasser zur Entfernung von Alkohol und Salzen kann so oft wie notwendig wiederholt werden. Bezugszeichen 263 bezeichnet eine Rezirkulationsleitung für die Rückzirkulierung von wässriger und organischer Flüssigkeit durch die Zentrifugalwaschpumpe 262. Gewünschtenfalls kann dem Produkt an dieser Verfahrensstufe durch Leitung 274 Antioxydanz zugesetzt werden.

Aus den Beruhigungsbehältern 272 wird die Polymerisationslösung mittels Pumpe 276 durch Leitung 278 zu einem Lösungsmittelstripper 280 geführt.

Heißes Wasser und Wasserdampf werden in dem Lösungsmittelstripper 280 durch Leitungen 282 bzw. 284 eingeführt. Der Lösungsmittelstripper arbeitet derart, daß sich eine kontinuierliche Verdampfung des Lösungsmittels ergibt, in-

F-75

dem die Polymerisatlösung in heißem Wasser gemischt wird, während gleichzeitig das Lösungsmittel der Wasserdampfdestillation unterliegt, wodurch eine Aufschlammung von Polymerisatkrümeln in Wasser gebildet wird. In der dargestellten Ausführungsform fließen die Polymerisatkrümel an der Flüssigkeitsarbeitshöhe des Lösungsmittelstrippers 280 über, die eingestellt werden kann, um die zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels erforderliche Verweilzeit zu schaffen. Die Krümel werden durch die Überflußleitung 288 abgesogen und einem Siebvorgang zugeführt.

Die wäßrige Krümelaufschlammung, die durch die Überflußleitung 288 fließt, wird zu dem Produktsiebbehälter 290 geführt, in den Waschwasser durch Leitung 292 eingeführt wird. Das Wasser wird aus dem Behälter 290 über Leitung 296 abgesogen und teilweise zu dem Lösungsmittelstripper 280 zurückgeleitet und teilweise weggeleitet. In der Sauerstoff-Ausführungsform liegen in dieser weggeleiteten Menge Salze vor, in der Ester-Ausführungsform handelt es sich um Säuresalze. Die gewaschenen Polymerisatkrümel werden aus dem Siebbehälter 290 entfernt und können dann durch nachfolgende Stufen geleitet werden, beispielsweise getrocknet, gemahlen und verpackt werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Lösungs-

mittelmenge ist beträchtlich und ersichtlicherweise kann eine derartige Lösungsmittelmenge nicht verloren gehen und die Arbeitsweise trotzdem noch wirtschaftlich sein. Demzufolge wird das aus dem Lösungsmittelstripper 280 herausdestillierte Lösungsmittel, das Wasser enthält, durch Leitung 300 und Kühler 302 zu dem Lösungsmittel-Wasserseparator 304 geleitet. In diesem Separator setzt sich die schwerere Wasserphase zusammen mit etwaigem restlichem Isopropanol am Boden ab und wird durch Leitung 308 abgeleitet und verworfen, während die Lösungsmittelflüssigkeit durch Leitung 310 zum Lagerungsbehälter 312 geführt und dann mittels Pumpe 4 in eine Destillationstrocknungssäule 316 eingespeist wird.

Die leichten Fraktionen (Propylen, Butan, Butadien, Isopren und etwas Lösungsmittel) werden über Kopf über Leitung 320 zu einem Kühler 321 abgezogen, wo sie teilweise verflüssigt werden. Diese leichten Fraktionen können derart partiell kondensiert werden, daß die Flüssigkeit die Hauptmenge der Monomeren enthält und diese Monomeren werden nach dem Trocknen zurückgeleitet. Ein Teil wird weggeleitet, um Propylen und Butan zu beseitigen. Die Flüssigkeit wird in die Dekantiereinrichtung 323 geführt, wo das Wasser abgetrennt wird, und die Flüssigkeit wird über Leitung 324 zu der Säule 316 zurückgeführt. Die Lösungs-

F-75

mittelflüssigkeit wird am Boden der Säule abgezogen und über Leitung 305 und Pumpe 307 zu der Säule 313 für die Entfernung von schweren Fraktionen geführt.

Die schweren Fraktionen werden am Boden der Säule abgezogen (in der Ester-Ausführungsform enthalten sie auch substituierte Acetylene, Cyclopentadien und etwaigen unumgesetzten Ester) und Styrol, wenn anwesend, kann durch Destillation zurückgewonnen und zurückgeleitet werden, der Rest wird verworfen. Die trockenen leichtsiedenden Lösungsmittelfraktionen werden in Kühler 315 kondensiert und dann über Leitung 317 zu dem Lagerungsbehälter 318 für trockenes Lösungsmittel geführt, wonach sie über Leitung 325 zu dem Lösungsmittelbeschickungsbehälter 222 zurückgeführt werden.

Das Waschsystem liefert eine einfache, wirksame und hochflexible Arbeitsweise zur Entfernung von wasserlöslichen Komponenten aus den organischen Strömen, die bei dem kontinuierlichen Alfin-Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung auftreten. Wenn die Endverwendung eines Polymerisats keine praktische Aschefreiheit erforderlich macht, kann ersichtlich der gesamte Waschvorgang bei dem Verfahren weggelassen werden und die Polymerisatlösung kann direkt aus den Reaktoren der Lösungsmittelentfer-

F-75

nung zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Waschverfahren erreicht einen innigen Kontakt der organischen Polymerisatphase mit der wässrigen Phase, indem die organische Polymerisatphase und die wässrige Phase in eine zentrale Zone eingespeist werden, aus der die Ströme unter der Wirkung der Zentrifugalkraft radial nach aussen mit hoher Geschwindigkeit gegen eine an der Peripherie liegende Sammelzone getrieben werden, die die zentrale Zone umgibt. Die Ströme werden auf diese Weise durch die starke radial treibende Kraft in eine Emulsion umgewandelt und dann als einziger Strom einer Austragszone zugeführt und in zwei Teile geteilt, wovon einer zu der zentralen Zone für weitere Mischung mit frischer Beschickung rezirkuliert wird, während der andere Teil in Emulsionsform einer Dekantierzone zur Trennung in der oben beschriebenen Weise zugeführt wird.

Wasser wird geschont, indem zwei oder mehrere der vorstehend beschriebenen Waschsysteeme in Reihe vorgesehen werden. In dieser Ausführungsform wird die durch die radiale Treibkraft in einer ersten Zone gebildete Emulsion in zwei Ströme geteilt, wovon einer für weitere Mischung zu der zentralen Zone rezirkuliert wird. Der zweite Strom wird dekantiert und die partiell gewaschene organische

F-75

Phase wird als Beschickung für einen Zweitstufenschritt für innige Kontaktierung mit frischem Wasser verwendet. Die dekantierte wässrige Phase aus dieser zweiten Stufe wird als Waschflüssigkeit für rohe organische Phase in der ersten Stufe verwendet.

Im Gegensatz zu Polymerisatwaschverfahren gemäß dem Stand der Technik, bei denen gerührte Behälter-Wascheinrichtungen verwendet worden und Mischperioden von einer halben Stunde bis zu mehreren Stunden erforderlich sind, erfordert das erfindungsgemäße Waschverfahren eine Mischzeit in der Größenordnung von Sekunden. Ausserdem vermeidet das vorliegende Waschverfahren in vielen Fällen die Notwendigkeit der Katalysatordesaktivierung, der Polymerisatfällung und der Zugabe von emulsionsbrechenden Mitteln vor der Dekantierung, Schritte, die bei den Verfahren gemäß dem Stand der Technik im allgemeinen erforderlich sind.

Die folgenden Versuche bestätigen die Entfernung von Acetylen und Cyclopentadien durch Umsetzung mit CO_2 gemäß der Kohlendioxyd-Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Beispiel A

Es wird eine Polymerisation durchgeführt, bei der 30 g einer 85:15-Mischung von Butadien/Styrol-Monomerem in 150 cm³ reinem Petroleumalkylatlösungsmittel polymerisiert werden. Vor der Zugabe des Alfin-Katalysators werden 18,1 Milliäquivalente Acetylene in Form von gleichen Molmengen an Äthyl-, Vinyl- und Methylacetylen zugegeben. Dann wird Alfin-Katalysator zugesetzt und die Polymerisation wird 2 Stunden lang bei 40°C durchgeführt. Die Polymerisationsreaktion wird dann unterbrochen, indem 90 % der Kohlendioxydmenge zugegeben werden, die theoretisch erforderlich ist, um das gesamte Alkali (RNA + RONA) zu neutralisieren, das in Form von Alfin-Katalysator zugesetzt worden ist. Aus einem aliquoten Teil des Alfin-Polymerisatbindemittels wird das Lösungsmittel von dem Polymerisat in einem geschlossenen System im Vakuum nach Hydrolysieren mit 1 g Alkohol abdestilliert, wobei letzterer etwaiges uncarboxyliertes RNA hydrolysieren soll. Das so isolierte Lösungsmittel wird dann in Hinblick auf Acetylene analysiert. In dem Lösungsmittel werden nur 2,74 Milliäquivalente Acetylene gefunden. Somit sind etwa 85 % der Acetylene durch die Kohlendioxydbehandlung festgelegt worden.

Daraus geht hervor, daß ein geringer Überschuf über die

P-75

104

theoretische Menge Kohlendioxyd verwendet werden sollte, um praktisch vollständige Fixierung der Acetylene als das Natriumsalz der Acetylenensäure zu bewirken.

Beispiel B

Es wird ein ähnlicher Polymerisationsversuch durchgeführt, bei dem 30 g einer 85:15-Mischung von Butadien/Styrol-Monomeren in Gegenwart von insgesamt 10,0 Milliäquivalenten Cyclopentadien bis zu einer Umwandlung von 89,8 % polymerisiert werden. Die Polymerisationsreaktion wird mit 90 % der CO_2 -Menge unterbrochen, die theoretisch erforderlich ist, um das in Form von Alfin-Katalysator zugesetzte Gesamtalkali ($\text{RNA} + \text{RONa}$) zu neutralisieren. Von einem aliquoten Teil des Alfin-Polymerisatbindemittels wird das Lösungsmittel von dem Polymerisat in einem geschlossenen System in Vakuum nach Hydrolyse mit 1 g Alkohol abdestilliert, wobei letzterer etwaiges uncarbonyliertes RNA hydrolysieren soll. Das so isolierte Lösungsmittel wird auf Cyclopentadien analysiert. Bezogen auf die gesamte Probe macht das (durch CO_2) ungebundene Cyclopentadien 4,3 Milliäquivalente aus. Dies stellt eine 57 %ige Fixierung von Cyclopentadien durch CO_2 in der Alfin-Polymerisatreaktionsmischung dar, wenn dieses in seiner Menge für 90 % der vollständigen Carbonylierung des

F-75

Cyclopentadiens zugesetzt wird.

Daraus geht hervor, daß ein geringer Überschuß über die theoretische Menge an CO_2 verwendet werden sollte, um praktisch vollständige Fixierung des Cyclopentadiens als das Natriumsalz der Cyclopentadiensäure zu bewirken.

Der nachfolgende Versuch bestätigt die Entfernung von Acetylen und Cyclopentadien durch Umsetzung mit Sauerstoff gemäß der Sauerstoff-Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Beispiel C

Es wird mit einer Mischung von 1600 g Butadien, 400 g Isopren und 5,35 g 1,4-Dihydronaphthalin, verdünnt auf 1000 cm^3 mit Isopar C-Lösungsmittel, eine Polymerisation durchgeführt. Der Behälter enthält anfänglich $12\,000 \text{ cm}^3$ Isopar C-Lösungsmittel, wozu 23,8 g einer Acetylenlösung (enthält gleiche Molmengen an Äthyl-, Vinyl- und Methylacetylen) gegeben worden sind. 475 cm^3 Alfin-Katalysatoraufschlammung wird zugesetzt und die Polymerisation wird bei 25 bis 40°C durchgeführt. Die Zugabe der Reaktionsteilnehmer ist in etwa 1 bis 5 Stunden vollständig. Die Polymerisationsreaktionsmischung wird dann mit 4000 cm^3

Isopar C verdünnt. 2841 g werden zur Probenentnahme entfernt. Dann werden im Verlauf von 2 Stunden 64,5 Ltr. CO₂-freie und H₂O-freie Luft eingemessen, gefolgt von 32 g N-Phenyl-naphthylamin. Das Alfin-Polymerisatbindemittel wird in einen Ölstrommittelbehälter gepumpt, mit 3000 cm³ Isopar C gespült und es werden 557 g Sundex 790 Öl zugesetzt. Das Bindemittel wird dann in einen Krümelbilder gepumpt und das Lösungsmittel wird verdampft, wobei 13,5 Ltr. zurückgewonnen werden. Weiteres Lösungsmittel wird zugesetzt, um die Leitungen auszuspülen, so daß insgesamt 14,3 Ltr. gesammelt werden. Das so isolierte Lösungsmittel wird dann auf Acetylene analysiert. Es werden nur 0,27 Milliäquivalente Acetylene pro kg Lösungsmittel gefunden. Da es, wenn man die Verdünnungen in Betracht zieht, 1,27 Milliäquivalente pro Kilo sein sollten, sind etwa 80 % der Acetylene durch die Sauerstoffbehandlung fixiert worden.

Die folgenden Beispiele stellen bevorzugte Ausführungsformen der Ester-Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar und beziehen sich ebenfalls allgemein auf die CO₂- und die Sauerstoff-Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wenn nicht speziell etwas anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Ein Butadien/Isopren-Mischpolymerisat kann gemäß der nachfolgenden Arbeitsweise unter Verwendung der Vorrichtung nach Figur 1 hergestellt werden.

Flüssiges Natrium (88 kg, 194 lbs.) mit etwa 121°C wird in den Behälter 5 zur Herstellung der Natriumdispersion eingebracht und 231 kg (510 pounds) Isooctan werden aus dem Lagerbehälter 14 über Leitung 3 unter ausreichendem Druck einlaufen gelassen, um das Vorliegen des Verdünnungsmittels als Flüssigkeit sicherzustellen, wonach das Natrium darin über das Gaulin-Mahlwerk 8 unter Bildung einer gleichmäßigen Dispersion bei 116°C dispergiert wird.

Ein Alfin-Katalysator wird hergestellt, indem 953 kg (2100 pounds) Isooctan in den Katalysatorsynthesereaktor 16 eingebracht werden, wonach 231 kg (510 pounds) der Natriumdispersion und 54,4 kg (120 pounds) Isopropanol unter Rühren zugegeben werden, wobei gekühlt wird, um etwa 66°C beizubehalten. Der Alkohol wird im Verlauf von 3 Stunden zugegeben. Nur ein Drittel des Natriums wird dabei in Natriumisopropylat umgewandelt. Dann werden im Verlauf von 5 Stunden 86,2 kg (190 pounds) Butylchlorid zugesetzt, wobei die Hauptmenge des restlichen Natriums

P-75

in etwa Äquimolare Mengen an Natriumbutyl und Natriumchlorid umgewandelt wird. Nach Beendigung der Butylchloridzugabe wird die Reaktion durch Rühren für eine weitere Stunde vervollständigt.

Dann werden 43,1 kg (95 pounds) Propylen zugesetzt, wobei Natriumbutyl in Natriumallyl umgewandelt und Butan als Nebenprodukt gebildet wird. Dieses wird in dem System behalten.

Die so hergestellte Katalysatoraufschlämmung wird dem ersten Polymerisationsreaktor 31 über Leitung 23 mit einer Geschwindigkeit von 59 kg (130 pounds) pro Stunde zugeführt. Trockenes Butadien wird kontinuierlich über Leitung 33 mit einer Geschwindigkeit von 218 kg (480 pounds) pro Stunde eingeführt und trockenes Isopren wird über Leitung 33 mit einer Geschwindigkeit von 54,4 kg (120 pounds) pro Stunde eingeleitet. 1,4-Dihydronaphthalin wird als verdünnte Lösung als Moderator mit einer Geschwindigkeit von 11,3 kg (25 pounds) pro Stunde für die Gesamtlösung zugegeben. Etwa 2930 kg (6450 pounds) pro Stunde eines Stroms, der in der Hauptsache aus Isooctan mit beträchtlichen Mengen an wiedergewonnenen Monomeren besteht, werden zugegeben. Alle Ströme werden bei etwa 66°C eingespeist.

F-75

406

Die drei Polymerisationsbehälter 31, 31' werden voll mit Flüssigkeit betrieben und durch Wasser mit 30°C gekühlt, so daß eine Reaktionstemperatur von 66 bis 72°C aufrechterhalten wird. Der Druck in den Polymerisationsbehältern beträgt 3,52 kg/cm² (50 psig). Die Reaktionsmischung wird nacheinander von Polymerisationsbehälter zu Polymerisationsbehälter geführt und der Gesamtdurchgang und die Reaktionszeit durch die Gesamtreihe beträgt etwa 3 Stunden.

In der Kohlendioxyd-Ausführungsform enthält der Polymerisationsbehälterabstrom in Leitung 37 etwa 8 Gew.-% Alfin-Kautschuk bei einer Temperatur von 66°C und wird mit einer Geschwindigkeit von 83,3 Ltr. (22 gallons) pro Minute zu dem Carbonylierungs- und Beschickungsbehälter 39 geführt, wo Kohlendioxyd mit einer Geschwindigkeit von 990 Ltr. (35 cu. ft.) pro Stunde unter der Oberfläche der Flüssigkeit in dem Behälter eingeführt wird. Die Verweilzeit in dem Behälter beträgt etwa 1/4 Stunden und die Temperatur der Reaktionsmischung etwa 38 bis 66°C.

In der Sauerstoff-Ausführungsform enthält der Polymerisationsbehälterabstrom in Leitung 37 etwa 8 Gew.-% Alfin-Kautschuk bei einer Temperatur von 66°C und wird mit einer

Geschwindigkeit von 83,3 Ltr. (22 gallons) pro Minute zu dem Oxydations- und Beschickungsbehälter 39 geführt, wo Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 2831,7 Ltr. (100 cu. ft.) pro Stunde unter der Oberfläche der Flüssigkeit in dem Behälter eingeführt wird. Die Verweilzeit in dem Behälter beträgt etwa 4 Stunden und die Temperatur der Reaktionsmischung etwa 38 bis 66°C.

In der Ester-Ausführungsform enthält der Polymerisationsbehälterastrom in Leitung 37 etwa 8 Gew.-% Alfin-Kautschuk bei einer Temperatur von 66°C und wird mit einer Geschwindigkeit von 79,5 Ltr. (21 gallons) pro Minute in den Beschickungsbehälter 39 für die Umsetzung mit dem organischen Ester eingespeist, in den organischer Ester, in diesem Fall Octylacetat, mit einer Geschwindigkeit von 13,6 kg (30 pounds) pro Stunde unter der Oberfläche der Flüssigkeit in dem Behälter eingeführt wird. Die Verweilzeit in dem Behälter beträgt etwa 3 Stunden und die Temperatur der Reaktionsmischung ist etwa 38 bis 66°C.

Abfließende Reaktionsmischung wird mit einer Geschwindigkeit von 83,3 Ltr. (22 gallons) pro Minute durch Leitung 34 zu den Verdampfungs-konzentrierungseinrichtungen ge-

führt. In der Kohlendioxyd-Ausführungsform macht dies pro Stunde 3274 kg (7209 pounds), in der Sauerstoff-Ausführungsform 3276,8 kg (7215 pounds) und in der Ester-Ausführungsform 3285,9 kg (7235 pounds) aus. Der Abstrom aus dem Erhitzer 32 hat etwa 133°C und $14,1 \text{ kg/cm}^2$ (200 psig) und wird in dem ersten Verdampfer 35 durch Druckverminderung auf $0,07 \text{ kg/cm}^2$ (1 psig) verdampft. Monomeres und Lösungsmitteldämpfe werden aus dem Verdampfer 35 oben über Leitung 46 abgezogen und die Flüssigkeit wird über Leitung 36 abgezogen und dem Zweitstufenerhitzer 32' zugeführt. Dieser Strom enthält etwa 11 Gew.-% Alfin-Kautschuk und wird aus dem Erhitzer mit 135°C und $14,1 \text{ kg/cm}^2$ (200 psig) über Leitung 36' in den zweiten Verdampfungsbehälter 35' geführt, der bei etwa $0,07 \text{ kg/cm}^2$ (1 psig) gehalten wird. Die Temperatur nach dem Verdampfen beträgt etwa 102°C . Der Dampfstrom wird überkopf in Leitung 46 abgetrennt. Der Abstrom wird über die Leitung 40 abgezogen. Die Lösungsmittel- und Monomerendämpfe in Leitung 46 werden für die Rückleitung nach der Reinigung in das Kühler- und Fraktionierungssystem geführt.

Der Polymerisationsbehälterabstrom in Leitung 40 enthält etwa 15 Gew.-% Alfin-Kautschuk mit 102°C und dazu werden 49 kg (108 lbs.) pro Stunde einer Antioxydanzlösung gegeben. Danach wird der Abstrom mit einer Geschwindigkeit

P-75

403

von 1715,9 kg (3785 pounds) pro Stunde zu einem ersten Lösungsmittelstripper 41 geführt, wo er mit heißem Wasser gemischt wird. Wasserdampf und Kohlenwasserstoffdämpfe aus 41' werden eingeführt, um die Suspension auf eine Temperatur von 101°C zu erhitzen, während die Mischung intensiv gerührt wird. Das Isooctan dampft zusammen mit Isopropanol und Propylen ab. In der Kohlendioxyd-Ausführungsform werden Natriumacetylenat und Natriumcyclopentadien als die Säuresalze in die wässrige Phase extrahiert. In der Sauerstoff-Ausführungsform werden alle oxydierten Salze in die Wasserphase extrahiert. In der Ester-Ausführungsform werden Säurenatriumsalze in die Wasserphase extrahiert. Der Dampfstrom in Leitung 42 macht etwa 3860 kg (8500 pounds) pro Stunde aus. Isooctan, Butadien und Isopren werden getrocknet, kondensiert und in dem Lösungsmittelrückgewinnungssystem in Zone E gereinigt und zurückgeleitet. Dimeres Butadien wird ebenfalls entfernt und verworfen.

Es ergeben sich 8 Gew.-% Kautschukkrümel in Wasser, die am Boden des Strippers über Leitung 48 abgezogen und zu dem Zweitstufen-Lösungsmittelstripper oder Krümelbilder 41' geleitet, wo die Wasserdampfdestillation wiederholt wird. Der Lösungsmittelgehalt der dieser Stufe zugeführten Krümel macht etwa 10 Gew.-% aus, bezogen auf den Kaut-

schukgehalt. Die wässrige Kautschukaufschlammung, die aus diesem Krümelbilder austritt, hat den Lösungsmittelgehalt auf 1 Gew.-% verringert, bezogen auf den Kautschukgehalt. Der Dampfstrom in Leitung 42 enthält im wesentlichen alle Kohlenwasserstoffe (in der Ester-Ausführungsform das gesamte ursprünglich mit den Krümeln vorhandene Lösungsmittel), ausgenommen die Acetylene und Cyclopentadiene in der Ester- und Sauerstoffausführungsform und ausserdem etwas Propylen und Isopropanol, die durch Hydrolyse des Katalysators gebildet sind. Die Kautschukkrümel enthalten nur kleine Mengen an Molekulargewichtsmoderator und Lösungsmittel.

Die Krümelaufschlammung aus dem Lösungsmittelstripper 41' gelangt durch den Siebseparator 52, wo die Kautschukkrümel entfernt werden, die auf der Oberfläche des Behälters schwimmen. Die Flüssigkeit in dem unteren Teil wird zu dem ersten Krümelbilder 41 zurückgeleitet.

Die Kautschukkrümel in Form von kleinen Teilchen, die etwa 60 Gew.-% Wasser enthalten, werden abgestreift und treten in ein Entwässerungssieb 56 ein, wo sie mit einem Kaltwasserstrom mit einer Geschwindigkeit von etwa 49,2 ltr. (13 gallons) pro Minute kontaktiert werden. Dies kühlt die Krümel ab. Der Abfluß besteht aus Wasser und

F-75

111

einer kleinen Menge an Kautschukfeinstoffen und wird zu dem Feinstoffabsitzer 55 gepumpt, wo die Kautschukkrümel vom oberen Teil des Behälters zurück zu dem Sieb 56 überfließen. Der Abfluß wird verworfen. Die aus dem Sieb ausgetragenen Kautschukkrümel werden durch den Förderer 60 zu der Austreibeinrichtung 61 geführt, die den Wassergehalt durch Schneckenkompression von 60 % auf etwa 9 % verringert. Die Kautschukkrümel gelangen dann in den Expander 64, wo der Kautschuk durch Kompression auf etwa 149°C erhitzt wird, so daß beim Austreten aus dem Expander Wasser als Dampf und Lösungsmittel abdampfen. Das Produkt wird dann an der Verpackungsstelle 67 verpackt und ist fertig für den Vertrieb.

B e i s p i e l 1

Ein Butadien/Isopren-Mischpolymerisat kann gemäß der nachfolgenden Arbeitsweise unter Verwendung der in Figur 2 gezeigten Vorrichtung hergestellt werden.

Flüssiges Natrium (88 kg, 194 lbs.) mit etwa 110°C werden dem Herstellungsbehälter 105 zur die Natriumdispersion zugeführt und 251 kg (540 pounds) Isooctan werden aus dem Lagerbehälter 114 über Leitung 103 bei einem Druck von 2,46 kg/cm² (35 psig) einströmen gelassen, wobei das Na-

P-75

112

trium über das Gaulin-Mahlwerk 108 unter Bildung einer gleichmäßigen Dispersion bei 116°C darin dispergiert wird.

Ein Alfin-Katalysator wird hergestellt, indem 953 kg (2100 pounds) Isooctan in den Katalysatorsynthesereaktor 116 eingebracht werden, wonach 231 kg (510 pounds) der Natriumdispersion und 54,4 kg (120 pounds) Isopropanol unter Rühren zugegeben werden, wobei gekühlt wird, um etwa 66°C beizubehalten. Der Alkohol wird im Verlauf von 3 Stunden zugegeben. Ein Drittel des Natriums wird dabei in Natriumisopropylat umgewandelt. Dann werden im Verlauf von 5 Stunden 86,2 kg (190 pounds) Butylchlorid zugegeben, wodurch die Hauptmenge des restlichen Natriums in äquimolare Mengen von Natriumbutyl und Natriumchlorid umgewandelt wird. Wenn die Zugabe des Butylchlorids beendet ist, wird die Umsetzung durch Rühren für eine weitere Stunde vervollständigt.

Dann werden 43,1 kg (95 pounds) Propylen zugegeben, wodurch Natriumbutyl in Natriumallyl umgewandelt wird, unter Bildung von Buten als Nebenprodukt. Dieses wird in dem System behalten.

Die so hergestellte Katalysatoraufschlämmung wird über

P-75

113

Leitung 123 mit einer Geschwindigkeit von 59 kg (130 pounds) pro Stunde in den ersten Reaktor 131 eingespeist. Trockenes Butadien wird kontinuierlich über die Leitungen 124, 133 mit einer Geschwindigkeit von 218 kg (480 pounds) pro Stunde eingespeist und trockenes Isopren wird über die Leitungen 126, 133 in einer Menge von 54,4 kg (120 pounds) pro Stunde eingebracht. 1,4-Dihydronaphthalin wird als Moderator mit einer Geschwindigkeit von 1,59 kg (3,5 pounds) pro Stunde zugegeben und Isooctan wird mit einer Geschwindigkeit von 1934,5 kg (4260 pounds) pro Stunde zugegeben. Alle Ströme werden mit etwa 38°C eingespeist.

Die sechs Reaktoren 131, 131' werden durch Wasser mit 30°C gekühlt, so daß eine Reaktionstemperatur von 66 bis 72°C in jedem der Reaktoren beibehalten wird, die voll mit Flüssigkeit gefahren werden. Der Druck in den Reaktoren beträgt 3,52 kg/cm² (50 psig). Die Reaktionsmischung wird nacheinander von Reaktor zu Reaktor geführt und der Gesamtdurchsatz und die Reaktionszeit durch die Gesamtreihe umfaßt etwa 3 Stunden.

In der CO₂-Ausführungsform enthält der Polymerisationsbehälterabstrom in Leitung 140 etwa 12 Gew.-% Alfin-Kautschuk bei einer Temperatur von 66°C und wird mit einer Geschwindigkeit von 56,8 Ltr. (15 gallons) pro Mi-

P-75

414.

nute in den für die Carbonylierung ausgerüsteten Beschickungsbehälter 139 eingespeist, wo er mit Kohlendioxyd carbonyliert wird, das mit einer Geschwindigkeit von 878 Ltr. (31 cu. ft.) pro Stunde zugeführt wird. Die Verweilzeit beträgt etwa 1 Stunde.

Die carbonylierte Mischung wird mit einer Geschwindigkeit von 2227 kg (5000 pounds) pro Stunde dem ersten Lösungsmittelstripper 141 zugeführt, wo sie mit heißem Wasser mit 88°C gemischt wird. Die wasserlöslichen Salze werden in das Wasser extrahiert. Wasserdampf und Kohlenwasserstoffdampf aus 141 werden eingeführt, um die Suspension auf eine Temperatur von 100°C zu erhitzen, während die Mischung intensiv gerührt wird. Das Isooctan dampft ab, zusammen mit Butadien, Isopren, Isopropanol und Propylen. Etwa 98 % des Gesamtlösungsmittels werden in dem ersten Stripper entfernt. Die Dampfströme in Leitung 142 machen etwa 5440 kg (12 000 pounds) pro Stunde aus. Isooctan, Butadien und Isopren werden getrocknet, kondensiert, in dem Lösungsmittelgewinnungssystem in Zone D getrennt und zurückgeleitet. Dimeres Butadien wird in der Säule 185 für die schweren Fraktionen entfernt und verworfen.

F-75

115

In der Sauerstoff-Ausführungsform enthält der Polymerisationsbehälterabstrom in Leitung 140 etwa 12 Gew.-% Alfin-Kautschuk bei einer Temperatur von 66°C und wird mit einer Geschwindigkeit von 56,8 Ltr. (15 gallons) pro Minute zu dem für die Oxydation ausgerüsteten Beschikungsbehälter 139 geführt, wo er mit trockener Luft oxydiert wird, die mit einer Geschwindigkeit von 2120 Ltr. (75 cu. ft.) pro Stunde zugeführt wird. Die Verweilzeit beträgt etwa 1 Stunde.

Die oxydierte Mischung wird dann mit einer Geschwindigkeit von 2270 kg (5000 pounds) pro Stunde in den ersten Lösungsmittelstripper 141 eingeführt, wo sie mit heißem Wasser mit 88°C gemischt wird. Die wasserlöslichen Salze einschließlich etwaiger oxydierter Salzkomplexe von Acetylen und Cyclopentadien werden in das Wasser extrahiert. Wasserdampf und Kohlenwasserstoffdampf aus 141 werden eingeführt, um die Suspension auf eine Temperatur von 100°C zu erhitzen, während die Mischung intensiv gerührt wird. Das Isocotan dampft ab, zusammen mit Butadien, Isopren, Isoprepanol und Propylen. Etwa 98 % des Gesamt-Lösungsmittels werden in dem ersten Stripper entfernt. Die Dampfströme in Leitung 142 machen etwa 5440 kg (12 000 pounds) pro Stunde aus. Isocotan, Butadien und Isopren werden getrocknet, kondensiert, in dem Lösungs-

P-75

116

mittelrückgewinnungssystem in Zone D getrennt und zurückgeleitet. Dimeres Butadien wird in der Säule 185 für schwere Fraktionen entfernt und weggeleitet.

In der Ester-Ausführungsform enthält der Polymerisationsbehälterabstrom in Leitung 140 etwa 12 Gew.-% Alfin-Kautschuk bei einer Temperatur von 65°C und wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 56,8 Ltr. (15 gallons) pro Minute zu dem mit organischer Esterbeschickung versehenen Behälter 139 geführt, wo er mit organischem Ester umgesetzt wird, in diesem Fall mit Phenylacetat, das mit einer Geschwindigkeit von 6,35 kg (14 pounds) pro Stunde zugeführt wird. Die Verweilzeit beträgt etwa 4 Stunden.

Die alkylierte Mischung wird dann mit einer Geschwindigkeit von etwa 2270 kg (5000 pounds) pro Stunde dem ersten Lösungsmittelstripper 141 zugeführt, wo sie mit heißem Wasser mit 88°C gemischt wird. Die wasserlöslichen Salze werden in das Wasser extrahiert. Wasserdampf und Kohlenwasserstoffdampf aus 141' werden eingeführt, um die Suspension auf eine Temperatur von 100°C zu erhitzen, während die Mischung intensiv gerührt wird. Das Isooctan dampft ab zusammen mit Butadien, Isopren und etwaigem unumgesetzten Isopropanol und Propylen, sowie zusammen mit substituierten Acetylenen und Cyclopentadienen und et-

F-75

117

waigem unumgesetzten flüchtigen organischen Ester, in diesem Fall Phenylacetat. Etwa 98 % des Gesamtlösungsmittels werden in dem ersten Stripper entfernt. Die Dampfströme in Leitung 142 machen etwa 5440 kg (12 000 pounds) pro Stunde aus. Isocotan, Butadien und Isopren werden getrocknet, kondensiert, in dem Lösungsmittelrückgewinnungssystem in Zone D getrennt und zurückgeleitet. Etwas dimeres Butadien sowie etwaige schwere Fraktionen und etwaiger unumgesetzter organischer Ester werden in der Sküle 185 für schwere Fraktionen entfernt und abgeführt.

Es ergeben sich 5 Gew.-% Kautschukkrümel in Wasser, die am Boden des Strippers 141 über Leitung 148 abgezogen und dem Zweitstufen-Lösungsmittelstripper oder Krümelbilder 141' zugeführt werden, wo die Wasserdampfdestillation wiederholt wird. Der Lösungsmittelgehalt der Krümel zu Beginn dieser Stufe beträgt etwa 10 Gew.-%, bezogen auf den Kautschukgehalt. Die wäßrige Kautschukaufschlammung, die aus diesem Krümelbilder austritt, hat den Lösungsmittelgehalt auf 1 Gew.-% verringert, bezogen auf den Kautschukgehalt. In der CO₂-Ausführungsform enthält der Dampfstrom in Leitung 142 im wesentlichen alle ursprünglich mit den Krümeln vorhandene Kohlenwasserstoffe, ausgenommen die Acetylene und Cyclopentadien und ausserdem Propylen und Isopropanol, die durch Hydrolyse des Kataly-

F-75

118

sators gebildet sind.

In der Sauerstoff-Ausführungsform enthält der Dampfstrom in Leitung 142 im wesentlichen alle mit den Krümeln ursprünglich vorhandene Kohlenwasserstoffe, ausgenommen die Acetylene und Cyclopentadien, und ausserdem Propylen und Isopropanol, die durch Hydrolyse des Katalysators gebildet sind.

In der Ester-Ausführungsform enthält der Dampfstrom in Leitung 142 im wesentlichen alles Lösungsmittel und alle Monomeren, die ursprünglich mit den Krümeln vorliegen, substituierte Acetylene und Cyclopentadiene und ausserdem etwaiges unumgesetztes Propylen und Isopropanol, die durch Hydrolyse des Katalysators gebildet sind.

Die Kautschukkrümel enthalten nur kleine Mengen an Molekulargewichtsmoderator und Lösungsmittel.

Die Krümelaufschlammung aus dem Lösungsmittelstripper 141' läuft durch den Siebseparator 152, wobei Kautschukkrümel entfernt werden, die an der Oberfläche des Behälters schwimmen. Die Flüssigkeit in dem unteren Teil wird zu dem ersten Krümelbilder 141 zurückgeleitet.

P-75

119

Die Kautschukkrümel in Form von kleinen Teilchen, die etwa 60 Gew.-% Wasser enthalten, werden abgestreift und treten in das Entwässerungssieb 156 ein, wo sie mit einem Kaltwasserstrom mit einer Geschwindigkeit von etwa 49,2 Ltr. (13 gallons) pro Minute kontaktiert werden. Dies kühlt die Krümel ab, verhindert Verstopfen des Siebes und vermindert den Salzgehalt. Der Abfluß, der aus Wasser und einer kleinen Menge Kautschukfeinstoffen besteht, wird zu dem Feinstoffabsitzer 155 gepumpt, wo die Kautschukkrümel vom oberen Teil des Behälters zurück auf das Sieb 156 überfließen. Der Abfluß wird weggeleitet. Die aus dem Sieb ausgetragenen Kautschukkrümel werden durch den Förderer 160 zu der Austreibeinrichtung 161 geführt, wo der Wassergehalt durch Schneckenkompression von 60 % auf etwa 9 % verringert wird. Die Kautschukkrümel gelangen dann in den Expander 164, worin der Kautschuk durch Kompression bei erhöhten Drucken auf etwa 149⁰0 erhitzt wird, so daß beim Austreten aus dem Expander Wasser als Dampf und Lösungsmittel absieden. Das Produkt wird dann an der Verpackungsstelle 167 verpackt und ist fertig für den Vertrieb.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alfin-Polymerisaten aus Alfin-Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein organisches ungesättigtes Alfin-Monomeres, Alfin-Katalysator, Molekulargewichtsmoderator und Lösungsmittel kontinuierlich mischt, kontinuierlich die Polymerisation des Alfin-Monomeren bei einer erhöhten Temperatur, bei der die Reaktion abläuft, bewirkt, während das Molekulargewicht durch Einstellung der Menge des Molekulargewichtsmoderators geregelt wird, die Reaktionsmischung kontinuierlich mit Kohlendioxyd, Sauerstoff oder einem organischen Ester behandelt, wobei das Kohlendioxyd Organometallverbindungen in organische Säuresalze umwandelt, der Sauerstoff Organometallverbindungen der entsprechenden Acetylene und von Cyclopentadien fixiert und der organische Ester Acetylde und Cyclopentadien-Organometallverbindungen in Metallsalze, substituierte Acetylene bzw. substituierte Cyclopentadiene umwandelt, dann flüchtige Materialien, einschließlich unumgesetztem Monomeren, flüchtigem niedrigem Polymerisat und Lösungsmittel aus der Alfin-Polymerisatreaktionsmischung kontinuierlich abtrennt, wasserlösliche Salze aus der Reaktionsmischung in

Wasser extrahiert, derartige flüchtige Stoffe aus der sich ergebenden Dispersion durch Wasserdampfdestillation entfernt und danach Lösungsmittel zur Wiederverwendung zurückgewinnt sowie das Alfin-Polymerisat wäscht und trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Molekulargewicht des Polymerisats ausschließlich durch Einstellung der Menge des Molekulargewichtsmoderators regelt, während Reaktionsbedingungen, Menge des Katalysators und andere Verfahrensvariablen relativ konstant gehalten werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 5 bis etwa 94°C durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abtrennung von flüchtigen Stoffen durch Schnellverdampfung bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 50 bis etwa 275°C und bei einem Druckunterschied vor und nach der Schnellverdampfung innerhalb des Bereiches von etwa 2,46 bis etwa 35,2 kg/cm² (35 bis 500 psi) durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsmischung direkt nach der Kohlendioxydbehandlung mit Wasser abschreckt und flüchtige Stoffe durch Wasserdampfdestillation aus der sich ergebenden Mischung herausdestilliert.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, wenn Sauerstoff zur Behandlung der Reaktionsmischung verwendet worden ist, die Reaktionsmischung nach der Sauerstoffbehandlung direkt mit Wasser abschreckt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, wenn organischer Ester zur Behandlung der Reaktionsmischung verwendet worden ist, die Reaktionsmischung nach der Behandlung mit dem organischen Ester direkt mit Wasser abschreckt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasserdampfdestillation bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 50 bis etwa 130°C durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alfin-Katalysator Natriumallyl-Natriumisopropylat ist.

F-75

123

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekulargewichtsmoderator eine dihydroaromatische Verbindung ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dihydroaromatische Verbindung ein Dihydronaphthalin ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere Butadien ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere aus Butadien und Isopren besteht.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere aus Butadien und Styrol besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alfin-Katalysator und die zur Herstellung des Alfin-Katalysators verwendete Natriumdispersion in dem gleichen Lösungsmittel hergestellt werden, das für die Alfin-Monocyclopolymerisationsreaktion verwendet wird, und daß das Lösungsmittel zu allen drei Stufen zurückgeleitet wird.

P-75

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Moderator in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 % vorliegt.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Menge an Monomerem so berechnet wird, daß sich in der Reaktionslösung eine Alfin-Polymerisationskonzentration innerhalb des Bereiches von etwa 2 bis etwa 25 Gew.-% ergibt.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Alfin-Polymerisat mit einem Mooney-Wert von etwa 30 bis etwa 110 herstellt.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man flüchtige Stoffe durch Einbringen in heißes Wasser mit etwa 50 bis etwa 130°C entfernt.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Abtrennung von Lösungsmittel und unumgesetzten Monomeren die Reaktionsmischung mit Wasser wäscht.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser während des Waschvorganges in Gegen-

F-75

strom zu der Reaktionsmischung fließt.

22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Ester ein Alkylalkoholester einer aliphatischen Säure ist und 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatome aufweist.

23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Ester ein Alkylalkoholester oder ein aromatischer Alkoholester einer aromatischen oder aliphatischen Säure ist und 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthält.

24. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alfin-Polymerisaten aus Alfin-Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein organisches ungesättigtes Alfin-Monomeres, Alfin-Katalysator, Molekulargewichtsmoderator und Lösungsmittel kontinuierlich mischt, die Mischung kontinuierlich durch eine Reaktionszone leitet, während die Polymerisation des Alfin-Monomeren bei einer erhöhten Temperatur bewirkt wird, bei der die Reaktion abläuft, während das Molekulargewicht durch die gewählte Menge des Molekulargewichtsmoderators geregelt wird, aus der Reaktionszone eine Alfin-Polymerisat enthaltende Reaktionsmischung mit einem Mooney-Wert von mindestens

F-75

126

70 % des gewünschten Mooney-Wertes und einer Alfin-Polymerisationskonzentration von etwa 2 bis etwa 25 Gew.-% abzieht, die Reaktionsmischung kontinuierlich mit Kohlendioxyd, Sauerstoff oder einem organischen Ester behandelt, wobei das Kohlendioxyd dazu dient, Organometallverbindungen einschließlich Acetylen und Cyclopentadienmetallverbindungen zu den entsprechenden Säuresalzen zu carbonylieren, der Sauerstoff dazu dient, Organometallverbindungen von Acetylen und Cyclopentadien zu oxydieren und der organische Ester dazu dient, mit Organometallverbindungen einschließlich Acetylen und Cyclopentadienmetallverbindungen unter Bildung der entsprechenden substituierten Acetylene, substituierten Cyclopentadiene und Metallsalze zu reagieren, die Reaktionsmischung mit Wasser bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 130°C mischt, Dampf in die Reaktionsmischung einführt, flüchtige Stoffe einschließlich unumgesetztem Monomeren, flüchtigem niedrigem Polymerisat und Lösungsmittel aus der mit Wasser behandelten Alfin-Polymerisationsreaktionsmischung abtrennt und zurückgewinnt, Monomeres und Lösungsmittel zur Wiederverwendung abtrennt und zurückgewinnt und den Alfin-Kautschuk wäscht und trocknet.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man den Alfin-Katalysator in einem inerten Lö-

sungsmittel zur Verwendung in dem Verfahren herstellt, wobei man von in einem inerten Lösungsmittel suspendiertem Natrium, Methyl-n-alkylcarbinol und Olefin ausgeht und Lösungsmittel, Carbinol und Olefin in der Wasserdampfdestillation zurückgewinnt und mindestens das Lösungsmittel zurückleitet.

26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsmischung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis ca. 275°C und bei einem Druckunterschied vor und nach der Schnellverdampfung im Bereich von etwa 2,46 bis etwa 35,2 kg/cm² (35 bis 500 psi) vor dem Mischen der Reaktionsmischung mit Wasser einer Schnellverdampfung unterwirft und trockenes Monomeres und Lösungsmittel getrennt aus feuchtem Monomeren und Lösungsmittel zurückgewinnt, wenn Kohlendioxyd oder Sauerstoff verwendet werden, und trockenes Monomeres getrennt zurückgewinnt, wenn ein organischer Ester verwendet wird.

27. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Ester ein Alkylalkoholester einer aliphatischen Säure ist und 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatome aufweist.

F-75

28. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Ester ein Alkylalkoholester oder ein aromatischer Alkoholester einer aromatischen oder aliphatischen Säure ist und 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatome aufweist.

